

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE
MULTICAPAS DE TiN/ZrN POR PAPVD POR ARCO PULSADO**

DIEGO FERNANDO ARIAS MATEUS

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN
MANIZALES 2003**

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE
MULTICAPAS DE TiN/ZrN POR PAPVD POR ARCO PULSADO**

DIEGO FERNANDO ARIAS MATEUS

**Tesis para obtener el título de
MAGÍSTER EN FÍSICA**

**Director
ALFONSO DEVIA CUBILLOS, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN
MANIZALES 2003**

Nota de aceptación

Jurado

Jurado

Jurado

Director Departamento de Física y Química

Director de Tesis

Manizales, diciembre 18 de 2003.

A Lisa, a mi Familia por el apoyo,
a Daniel por el impulso.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos en general, a la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por permitir culminar con éxito la maestría, y en particular a los compañeros que conforman el Grupo de Investigación de Laboratorio de Física del Plasma, Israel, Belarmino, Posidia, Yulieth, Mauricio, Juan José, Mónica, por sus aportes al trabajo. También agradezco a los profesores Álvaro Pulzara, Elizabeth Restrepo y Alfonso Devia.

Agradezco al convenio CNEA JICA por permitir participar en Sexto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
Referencias	4
1. FUNDAMENTOS	6
1.1. EL PLASMA	6
1.1.1. Generación del Plasma	8
1.2. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN	13
1.2.1. Deposición Química en fase de Vapor	14
1.2.2. Deposición Física en fase de Vapor	14
1.2.2.1 Proceso de Sputtering	16
1.2.2.2 Proceso de Evaporación	16
1.3. NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO	20
1.4. RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO Y NITRURO DE ZIRCONIO	24
Referencias	27
2. DETALLE EXPERIMENTAL	30
2.1. SISTEMA DE CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS	30
2.2. CONDICIONES DE DEPOSICIÓN	31
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	32
2.3.1. Difracción de Rayos X	32
2.3.2. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X	34
2.3.3. Microscopia de Barrido por Sonda	36
2.3.3.1. Microscopia de Fuerza Atómica	37
2.3.3.2. Microscopia de Fuerza Lateral	38
2.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido	41
Referencias	42
3. RESULTADO Y DISCUSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS TiN, ZrN Y TiN/ZrN	43
3.1. INTRODUCCIÓN	43

3.2. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	44
3.2.1. Parámetro de Red	51
3.2.2. Coeficiente de Textura Cristalográfica	52
3.2.3. Tamaño del Cristalito y Microtensiones	54
3.2.4. Estrés Residual	57
3.3. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DE BARRIDO POR SONDA	61
3.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA	69
3.5. CONCLUSIONES	72
Referencias	73
 4. RESULTADO Y DISCUSIÓN DE LAS MULTICAPAS TiN/ZrN/TiN/ZrN	 75
4.1. INTRODUCCIÓN	75
4.2. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	76
4.2.1. Parámetro de Red	77
4.2.2. Coeficiente de Textura Cristalográfica	78
4.2.3. Tamaño de Cristalito y Microtensiones	80
4.2.4. Estrés Residual	82
4.3. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X	83
4.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DE BARRIDO POR SONDA	89
4.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA	92
4.6. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	92
4.7. CONCLUSIONES	94
Referencias	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Plasma que rodea la Tierra.	7
Figura 1.2	Tubo para producir una descarga.	9
Figura 1.3	Curva de Parchen para potencial de ruptura vs. Presión distancia interelectródica.	11
Figura 1.4	Diagrama esquemático del spot catódico.	18
Figura 1.5	Spots catódicos en el blanco de Titanio (a) y Zirconio (b) activados en una corriente de 100 A a 1.5 mbar de Argón.	19
Figura 1.6	Etapas iniciales de crecimiento.	20
Figura 1.7	Representación esquemática de los modos de crecimiento (a) Modo de crecimiento bidimensional, (b) Modo de crecimiento por islas y (c) Modo de crecimiento combinado capa más isla.	21
Figura 1.8	Comparación entre los modelos de zonas de crecimiento.	23
Figura 1.9	Diagrama de fase del sistema Ti-N.	26
Figura 1.10	Diagrama de fase del sistema Zr-N.	27
Figura 2.1	Esquema general del sistema de deposición.	31
Figura 2.2	Representación esquemática de la Difracción.	33
Figura 2.3	Representación esquemática del funcionamiento del AFM.	37
Figura 2.4	Curva Fuerza vs. Distancia de separación punta – muestra.	38
Figura 2.5	Fotodetector en AFM (arriba) y LFM (abajo).	39
Figura 2.6	Deflexión lateral del cantilever por cambios de fricción en la superficie (arriba) y por cambios en la pendiente (abajo).	40
Figura 2.7	Respuesta del cantilever a los cambios en el coeficiente de fricción, topografía y correspondientes señales AFM y LFM.	40
Figura 3.1	Espectro XRD del TiN de los diferentes números de descargas.	44

Figura 3.2	Variación de la energía total de la película de TiN con el espesor.	47
Figura 3.3	Cambio en la orientación preferencial de la película de TiN con la energía de las partículas bombardeadas.	48
Figura 3.4	Espectro XRD del ZrN para los diferentes números de descargas.	49
Figura 3.5	Espectro XRD del TiN/ZrN para los diferentes números de descargas.	50
Figura 3.6	Evolución del parámetro de red del (a) TiN y del (b) ZrN.	51
Figura 3.7	Coeficiente de textura cristalográfica del TiN y ZrN en el plano (200) como función del número de descargas en (a) monocapa y (b) bicapa.	53
Figura 3.8	Evolución del tamaño del cristalito del TiN en monocapa y bicapa.	55
Figura 3.9	Evolución del tamaño del cristalito del ZrN en monocapa y bicapa.	55
Figura 3.10	Desarrollo de la microtensión del TiN en la monocapa y bicapa.	56
Figura 3.11	Desarrollo de la microtensión del ZrN en la monocapa y bicapa.	57
Figura 3.12	Evolución de la distancia interplanar en función del número de descargas de las monocapas de TiN y ZrN.	59
Figura 3.13	Evolución de la distancia interplanar en función del número de descargas de la bicapa de TiN/ZrN.	61
Figura 3.14	Evolución de la rugosidad raíz cuadrática media (rms) en función del número de descargas del TiN y ZrN.	62
Figura 3.15	Imágenes AFM de $1\ \mu\text{m}^2$ de las películas a cuatro descargas del (a) TiN y (b) ZrN.	63
Figura 3.16	Imagen AFM de $20\ \mu\text{m}^2$ del escalón de la película de TiN.	64
Figura 3.17	Imágenes AFM de $5\ \mu\text{m}^2$ del escalón de la película de ZrN obtenidas en la dirección del barrido (a) perpendicular al escalón y (b) paralela al escalón.	65
Figura 3.18	Imagen AFM de $1\ \mu\text{m}^2$ de la película TiN/ZrN de cuatro descargas.	67

Figura 3.19	Imágenes LFM con barridos de izquierda a derecha y viceversa.	68
Figura 3.20	Espectro EDX del TiN.	70
Figura 3.21	Espectro EDX del ZrN.	70
Figura 3.22	Espectro EDX de la bicapa TiN/ZrN.	71
Figura 4.1	Espectro XRD del TiN/ZrN/TiN/ZrN para los diferentes números de descargas por capa.	77
Figura 4.2	Evolución del parámetro de red del TiN y ZrN en la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	78
Figura 4.3	Evolución del coeficiente de textura cristalográfica para el TiN y ZrN en el plano (200) en función del número de descargas para la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	79
Figura 4.4	Tamaño del cristalito en función del número de descargas del TiN y ZrN de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	81
Figura 4.5	Microtensiones en función del número de descargas del TiN y ZrN de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	81
Figura 4.6	Evolución de la distancia interplanar en función del número de descargas de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	82
Figura 4.7	(a) Espectro amplio XPS de la superficie y (b) espectro amplio XPS de la capa ZrN del recubrimiento después de 5 minutos de sputtering.	84
Figura 4.8	Espectro amplio de la primera interfase de la multicapa después de 50 minutos de sputtering.	85
Figura 4.9	Espectro amplio de la capa de TiN de la multicapa después de 90 minutos de sputtering.	85
Figura 4.10	Espectro XPS de Zr-3d _{5/2} .	86
Figura 4.11	Espectro XPS de Ti-2p.	86
Figura 4.12	Deconvolución del pico N -1s del espectro XPS para (a) ZrN y (b) TiN.	87

Figura 4.13	Perfil de profundidad de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	88
Figura 4.14	Imagen AFM 1 μm^2 de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN para cuatro descargas.	90
Figura 4.15	Imagen AFM de 5 μm^2 del escalón de la multicapa con dirección de barrido, (a) perpendicular y (b) paralelo al escalón.	91
Figura 4.16	Imagen LFM de 5 μm^2 del escalón que identifica las diferentes capas.	92
Figura 4.17	Espectro EDX de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	93
Figura 4.18	Imagen SEM en el modo de electrones retrodispersados de la estructura de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Propiedades del TiN y ZrN.	26
Tabla 2.1	Condiciones de Deposición.	32
Tabla 3.1	Tamaño del cristalito promedio y la microtensión en función del número de descargas.	54
Tabla 3.2	Comportamiento del tamaño de grano y rugosidad rms para el TiN y ZrN.	62
Tabla 3.3	Comportamiento del tamaño de grano y rugosidad rms para el TiN/ZrN.	66
Tabla 3.4	Espesor de los recubrimientos en función de las monocapas y bicapas.	67
Tabla 4.1	Tamaño del cristalito y microtensiones en función del número de descargas de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.	80
Tabla 4.2	Distancia interplanar, d_{hkl} , en las monocapas y multicapas para cinco descargas por material.	83
Tabla 4.3	Tamaño de grano y rugosidad de la multicapa.	89

RESUMEN

En este trabajo se estudia el crecimiento y caracterización de las películas delgadas de TiN y ZrN crecidas en forma de monocapas, bicapas y multicapas, utilizando la técnica de Deposición Física en Fase de Vapor asistida por Plasma (PAPVD) por arco pulsado. El crecimiento de los recubrimientos se realizó a diferente número de descargas.

Por medio de la difracción de rayos X (XRD) se pudo identificar que tanto para el TiN como para el ZrN, el plano de mayor intensidad se da en la orientación (200) y este comportamiento se mantiene para los diferentes diseños de las películas (monocapas, bicapas y multicapas). El Coeficiente de Textura para la orientación (200) para ambos nitruros presente en las monocapas y multicapas decrece a medida que aumenta el número de descargas. El tamaño cristalito promedio se mantiene relativamente constante para el TiN y ZrN presente en los diferentes diseños de las películas. El comportamiento de las microdeformaciones del ZrN es creciente a medida que aumenta en número de descargas.

Con la microscopía de fuerza atómica (AFM) se caracterizó las películas desde el punto de vista morfológico, determinando parámetros como la rugosidad rms y tamaño de grano. Se determinó que el ZrN tiene menor coeficiente de fricción que el TiN, y para ello se empleó la técnica de microscopía de fuerza lateral (LFM).

Con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) y fotoelectrones de rayos X (XPS) se caracterizó elementalmente los recubrimientos, en los que se identificó los elementos constitutivos de las películas. Y además se pudo concluir que el Zr-N tiene mayor presencia de nitrógeno que en el Ti-N. Con el perfil de profundidad se verificó que el crecimiento de las películas es por multicapas.

ABSTRACT

In this work it is present the growth and characterization of Thin films of TiN and ZrN, produced in monolayers, bilayers and multilayers, using the Plasma assisted Physical Vapor Deposition technique by Pulsed Arc. The growth of the coatings were carried out at different number of shots.

By means of X-ray diffraction (XRD) it was possible to identify that in both cases for TiN and ZrN the plane with most intensity is given at (200) orientation and this behaviour is maintained for the different designs of the films (monolayers, bilayers and multilayers). The (200) orientation texture coefficient for both nitrides obtained in monolayers and multilayers decreases when the number of shots increases. The average crystallite size it is conserved relatively constant for TiN and ZrN present in the different cases. The behaviour of the ZrN micro-strain is increase as a function of number of shots.

By employing Atomic Force Microscopy (AFM) it was characterized the films from the morphological point of view, determining parameters as roughness rms and grain size. Its was observed that ZrN has low friction coefficient than TiN and for this purpose it was used the Lateral Force Microscopy (LFM) technique.

Using Energy Dispersive of X-ray Spectroscopy (EDX) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), the coatings were characterized elementally, identifying the elements that constitute the films. Moreover, it was possible to conclude that Zr-N has great presence of nitrogen than Ti-N. By realizing a depth profile it was verified that the growth of films is in way of multilayers.

INTRODUCCIÓN

En las sociedades industrializadas hay un incremento en la demanda para reducir o controlar la fricción y el desgaste de materiales de ingeniería. El principal ímpetu detrás de este esfuerzo está relacionado con aspectos económicos y ambientales. La necesidad de ampliar la eficiencia de la maquinaria, optimizar el consumo de energía, conservar los recursos de materiales escasos y reducir el uso de lubricantes son algunos de los ejemplos.

En la primera parte del siglo XX estos objetivos se han logrado mejorando el material en bloque o refinando las técnicas de lubricación. Una herramienta que pueda resistir el desgaste debe tener alta dureza, resistencia a la temperatura y ser químicamente estable¹. Con el fin de reducir la fricción, se debe ser capaz de formar un componente estable al contacto de la interfase para controlar la fricción resultante y el desgaste².

Como generalmente se conoce, es imposible combinar todas estas propiedades al mismo tiempo en un simple material de una herramienta convencional. Sin embargo, hoy en día, se diseñan materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones específicas. Una gran variedad de propiedades funcionales pueden ser optimizadas separadamente por un material, en bloque y superficie, por aplicación de un recubrimiento apropiado.

Algunos materiales tales como: Carburo de Tungsteno (WC)³, Carburo de Titanio (TiC)⁴, Nitruro de Boro cúbico (c-BN)⁵, Nitruro de Titanio (TiN)⁶, Carburo de Boro (B₄C), Carbon Amorfo Duro tipo Diamante (Diamond like Carbon DLC)⁷, ZrN son materiales que combinan una extremada dureza y muy bajo coeficiente de fricción. Como consecuencia aplicados en forma de películas delgadas, permiten una dramática reducción del desgaste por el uso en piezas industriales.

Las aplicaciones de los recubrimientos duros de los metales de transición para aumentar la vida de las herramientas de corte han sido muy exitosas⁸. La buena resistencia al desgaste de estos recubrimientos es atribuida tanto a su alta dureza como a su buena estabilidad química⁹. En varias investigaciones se ha mostrado que los recubrimientos cerámicos en multicapas puede mejorar la resistencia a la fractura en comparación con la monocapa^{10, 11, 12}. Las multicapas tienen una alta dureza^{13, 14, 15} y excelente resistencia a la corrosión¹⁶.

Los recubrimientos de multicapas se componen de un gran número de capas delgadas de dos o más materiales diferentes, mutuamente solubles a fin de promover el desarrollo de interfaces altamente adherentes entre ellos con alta compatibilidad de enlaces químicos y coeficientes de expansión térmica. El material de la primera capa tiene por función principal promover una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, en tanto que los materiales de las capas siguientes se eligen para promover la dureza, resistencia al desgaste y resistencia química con el entorno, logrando así un óptimo desempeño en las aplicaciones.

Las propiedades químicas y físicas de las multicapas son fuertemente determinadas por sus múltiples interfases y son muy sensibles a las técnicas y condiciones de crecimiento. Las propiedades estructurales son de gran importancia incluyendo la rugosidad de la interfase, interdifusión, nanoestructura, orientación de cada capa individual y coherencia cristalina interfacial. Con el objetivo de estudiar el papel de las interfases y entender las propiedades de las superredes las cuales influyen en las

propiedades mecánicas, las multicapas son depositadas a diferentes condiciones con diferentes periodos, espesores e interfases¹⁷.

Las multicapas han sido objeto de un creciente interés durante los últimos años. Investigadores sugirieron, que un fuerte efecto puede ser obtenido usando alternadamente capas de materiales de baja y alta constante elástica. Varios ejemplos de estos resultados han sido reportados donde las multicapas revelaron valores de alta dureza. A nivel microestructural el parámetro característico es la longitud característica de la multicapa conocida como periodicidad (Λ), que es igual a la suma de los espesores de los materiales de las dos capas depositadas. El comportamiento mecánico requiere que la periodicidad de la multicapa tenga un cierto valor con el fin de reducir el movimiento de las dislocaciones en la interfase de las capas. Bajo este período crítico, en muchos casos la dureza decrece mientras disminuye el periodo. Las múltiples interfases tienen un papel importante en este comportamiento, de tal manera que pueden producir relajación de las tensiones previniendo la propagación de las fracturas e influenciando las propiedades mecánicas del sistema¹⁸. Las interfases dependen fuertemente de los mecanismos de nucleación y crecimiento de cada capa una previa a la otra, y de sus interacciones fisicoquímicas. Para entender el origen de estos efectos se requiere conocer la estructura de la interfase, donde la rugosidad interfacial es de suma importancia.

En diferentes investigaciones se han crecido multicapas que consisten en tres o más capas cada una aproximadamente de 1 a 3 micras de espesor, tales como TiC-TiCN-TiN, TiC-TiCN- Al_2O_3 entre otros. Multicapas en el que se alterna el material, Ti-TiN, Ti-BN, TiC-TiB₂^{19, 20}.

En esta Tesis se crecieron monocapas, bicapas y multicapas de TiN y ZrN, nitruros que poseen la misma estructura cristalina (cúbica centrada en las caras) y comparten propiedades similares, tales como alto punto de fusión, buena estabilidad térmica y

química, alto grado de dureza y conductividad metálica. Ambos materiales son conocidos por ser compuestos refractarios estables²¹.

Los recubrimientos se caracterizaron estructuralmente empleando difracción de rayos X (XRD), identificando de las fases presentes, orientaciones preferenciales, parámetro de red, tamaño del cristalito y microdeformaciones. Los detalles morfológicos se determinaron con el microscopio de barrido por sonda (SPM) obteniendo datos de rugosidad y dimensiones de los granos. Con el microscopio electrónico de barrido (SEM) se determinó el tamaño de las diferentes capas. El análisis elemental se efectuó con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y para obtener la información del estado de combinación química de los elementos presentes en el recubrimiento se utilizó la técnica de la espectroscopia fotoelectrones de rayos X (XPS).

El contenido de la tesis es el siguiente: en el capítulo 1 se presentan los Fundamentos en el que se presentan los conceptos básicos del Plasma, se menciona las Técnicas de Deposición, se hace una introducción de la nucleación y crecimiento y por último se presentan de las bondades de los recubrimientos. En el capítulo 2 se menciona la forma como se crecieron los recubrimientos y se da información acerca de las técnicas de caracterización empleadas. En el capítulo 3 se evalúan los resultados de la caracterización de las monocapas y bicapas. Por último el capítulo 4 se dan los resultados de la multicapa.

Referencias

-
- ¹ L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, (1971).
² K. Holmberg, A. Matthews, Coating Tribology, Tribology Series 28, D. Dowson (ed), Elsevier, Amsterdam, (1994)
³ T. E. Hale, CVD Coated Tools, Cap. 2 Ceramic Films and Coating, Eds. J.B, Wachtman, R.A. Haber, Noyes Publication, Park Ridge, NJ (1993)
⁴ D.R. Lide (Editor-in-Chief), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Ratón, FL, 76th de, 1995-1996.
⁵ E. Ratterman, H.P. Bovenkerk, Polycrystalline Diamond and Cubic Boron Nitride, Ed. Dow Witney, Noyes Publications, Park Ridge. NJ (1994).
⁶ R.F. Bunshah, Handbook of Deposition technologies for Films and Coatings. Park Ridge, Noyes, NJ (1994)
⁷ J. Robertso, Prog. Solid State Chem. 21 (1991) 199.

- ⁸ H. Boelens, Veltrop. Surf. Coat. Technol. 33(1987)63.
- ⁹ M.Z. Huq, J.P. Celis. Surf. Coat Technol. 113(1999)242.
- ¹⁰ U. Wiklund, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 97 (1-3) (1997) 773.
- ¹¹ M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 76 (1-3) (1995) 202-205.
- ¹² M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlstroem, L. Hultman, Surf. Coat. Technol. 86-87 (1-3) (1996) 351-356.
- ¹³ Y. Huang, H. W. Zhang, Acta Metall. Mater. 41 (1993) 1523.
- ¹⁴ U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, L. C. Markert, J. E. Greene, J. Appl. Phys. 62 (2) (1987) 481.
- ¹⁵ X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol. 57 (1993) 13.
- ¹⁶ M. Herramen, U. Wiklund, J. O. Carlsson, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 99 (1-2) (1998) 13.
- ¹⁷ C.J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, Thin Solid Films, 317 (1998) 124-128.
- ¹⁸ C.J. Tavares, L. Rebouta, M. Andritschky, S. Ramos, Journal of Materials Processing Technology, 92-93 (1999) 177-183.
- ¹⁹ R. Hubler, A. Schroer, W. Ensinger, G.K. Wolf, W.H. Schreiner and I.J.R. Baumvol, Surf. Coat. Technol. 60 (1993) 561.
- ²⁰ D.P. Monaghan, K.C. Laing, P.A. Loagan, P. Teer and D.G. Teer. Mater. World, June (1993) 347.
- ²¹ C.J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Bessa, Surf. Coat. Technol. 100-101 (1998) 65-71.

FUNDAMENTOS

1.1. EL PLASMA

El plasma es una mezcla de partículas cargadas eléctricamente en la que la carga negativa total de las partículas es igual en módulo a la carga positiva total, de modo que en conjunto el plasma es un medio eléctricamente neutro, que conduce a la perfección, la corriente eléctrica. Claro está, que en ciertos instantes de tiempo puede suceder que en un pequeño volumen de plasma la carga positiva total no sea igual a la negativa total. En tal caso surgen campos eléctricos muy fuertes en el plasma que obstaculizan la posterior distribución de las cargas y que producen desplazamientos de éstas conduciendo al restablecimiento de la neutralidad eléctrica del mencionado volumen. En otras palabras, la concentración de electrones (el número de electrones por unidad de volumen del plasma) no difiere en grado considerable de la concentración de las partículas de carga positiva. Esta es la condición de cuasineutralidad del plasma.

Los plasmas pueden ser clasificados, entre otras formas, de acuerdo a su grado de ionización en plasma débil y fuertemente ionizado. El primero contiene gran cantidad de electrones e iones positivos. En el segundo, además de electrones e iones, se pueden encontrar átomos y moléculas excitadas y neutras. En general, los electrones, iones, átomos y las moléculas en el plasma tienen diversas temperaturas, en tal caso se habla del plasma no isotérmico.

Cada uno de los estados de toda sustancia existe en un determinado intervalo de temperaturas. Por ejemplo, a temperaturas negativas (según la escala de Celsius) el agua está en estado sólido (hielo). En un margen de 0 a 100 °C el agua es un líquido. Si la temperatura sobrepasa los 100 °C obtendremos vapor de agua (gas). A temperaturas mucho mayores los átomos y moléculas del gas neutro pierden parte de sus electrones y se convierten en iones positivos. Cuando la temperatura alcanza 10.000 °C el gas ya se transforma en plasma. En general, a temperaturas mayores de 10.000 °C todas las sustancias se encuentran en su cuarto estado, en forma de plasma. Los científicos han calculado que el 99% (según la masa) de la materia en el universo se halla en estado de plasma¹.

La condición de alta temperatura, sin embargo no es necesaria, para que exista un plasma, si hay un mecanismo para ionizar un gas y si éste es de suficientemente baja densidad para que la recombinación de las partículas sea pequeña, se puede generar un plasma de baja temperatura. Este es el caso los plasmas obtenidos en el laboratorio y en la ionosfera de la Tierra, en la que produce un plasma por fotoionización de una capa muy tenue de la atmósfera externa, como lo demuestra la cámara sensible a la luz ultravioleta a bordo del satélite IMAGE², que captó una imagen del resplandor, de un plasma relativamente frío que rodea nuestro planeta, como se muestra en la figura 1.1.

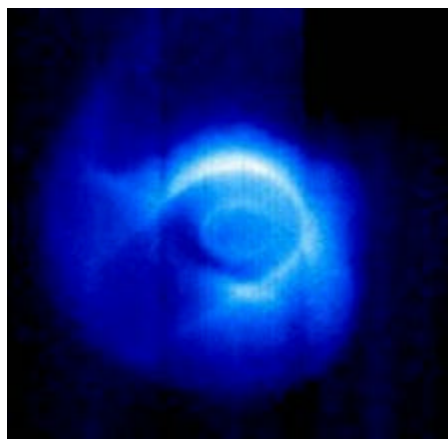


Figura 1.1. Plasma que rodea la Tierra

Puesto que en el plasma existe muy poca restricción al movimiento de las cargas, éste tiende a mantener un estado de neutralidad eléctrica aun en regiones muy pequeñas. Cualquier acumulación de carga de un solo signo en cierta región del plasma producirá una fuerza atractiva para las cargas opuestas lo suficientemente grande como para recuperar el equilibrio de la carga eléctrica casi instantáneamente. De esta manera, si el plasma no es forzado a mantener acumulaciones locales de carga por campos eléctricos o magnéticos muy intensos, permanecerá en un estado de *cuasineutralidad*, esto es, un estado en el que la concentración de cargas positivas será prácticamente igual a la concentración de cargas negativas, aun en pequeñas regiones del espacio³.

Los movimientos colectivos y la cuasineutralidad son fundamentales para el estado de plasma, al grado que suele definirse el plasma como un sistema cuasineutro constituido por un gran número de partículas cargadas que exhiben movimientos colectivos⁴.

1.1.1. Generación del Plasma

La transición de un gas al estado de plasma va acompañado por diversos procesos de interacción entre las partículas que lo forman. Dichos procesos se producen como resultado de los choques de las partículas entre sí o cuando estas se someten a los efectos de la radiación. Además, las partículas del plasma pueden chocar con las superficies de las paredes del recipiente que las contiene, arrancando átomos que, al penetrar en el plasma crean en él impurezas de sustancias ajenas al proceso.

En la física del plasma toda interacción entre partículas se interpreta como un choque. Convencionalmente los choques entre partículas se dividen en dos tipos: elásticos e inelásticos. El choque lleva el nombre de elástico si las propiedades de las partículas que chocan quedan invariables después de la interacción. Las interacciones de las partículas del plasma que conducen al cambio de las propiedades de una o más de ellas reciben el nombre de choques inelásticos. A consecuencia de estos choques es

posible que se produzcan procesos de reacción tales como la ionización, excitación, disociación, recombinación etc.

La formación del plasma por medio de la ionización o ruptura de un gas neutro, se logra aplicándole campos eléctricos y magnéticos. El grado de ionización de un plasma depende de la cantidad de energía disipada en su interior por la acción de los campos. Un plasma de ionización relativamente bajo en un estado auto sostenido se forma por medio de una descarga incandescente usando poca energía. La disipación de grandes cantidades de energía produce, en cambio, plasma de alta ionización que tienen, en general, poca estabilidad.

Consideremos la situación esquematizada en la figura 1.2, donde dos electrodos se encuentran conectados a una fuente de tensión continua. Inicialmente la resistencia del gas neutro será mucho mayor que R de modo que toda la tensión está aplicada entre los electrodos. El campo eléctrico resultante acelera los electrones libres, producidos por fotones, rayos cósmicos, etc., hacia el ánodo.

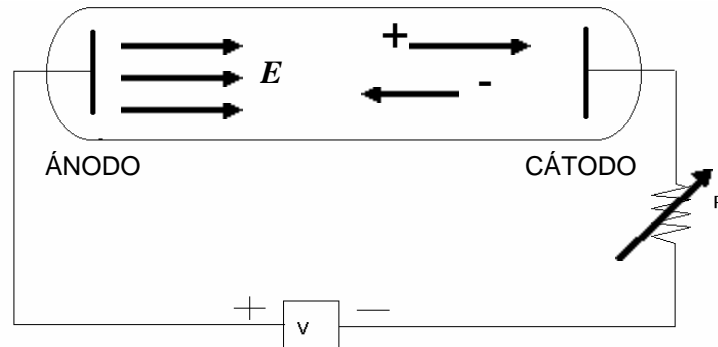


Figura 1.2. Tubo para producir una descarga

Si α es la probabilidad por unidad de longitud, de que el electrón acelerado produzca, en su recorrido, ionización entonces, la corriente en el ánodo, producida por una corriente I_0 emitida desde el cátodo está dada por:

$$I = I_0 \exp(\alpha l) \quad (1.1)$$

donde d es la distancia cátodo - ánodo. El campo eléctrico también acelera los iones y cuando éstos chocan con el cátodo producen emisión secundaria de electrones con una probabilidad g . El número total de iones creados por multiplicación del primer electrón es, suponiendo $ad \gg 1$, $I_0 \exp(ad)$.

Estos iones originan $g_0 \exp(ad)$ electrones secundarios, que son acelerados y producen nuevas ionizaciones. Si sumamos esta secuencia de generación de electrones secundarios que producen iones, que generan más electrones, etc., encontramos que la corriente que llega al ánodo es:

$$I(d) = \frac{I_0 \exp(ad)}{1 - g \exp(ad)} \quad (1.2)$$

Cuando el denominador tiende a cero la corriente crece rápidamente y esta condición se conoce como *Ruptura*.

La probabilidad de ionización por unidad de longitud α es proporcional al número de colisiones por unidad de longitud multiplicado por la probabilidad de que la colisión produzca una ionización. Podemos escribir:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{V_i}{eE\lambda}\right) \quad (1.3)$$

donde λ es el recorrido libre medio, V_i el potencial de ionización efectivo y $E\lambda$ la energía ganada por el electrón entre colisiones. El factor exponencial es la probabilidad de que la colisión produzca ionización. Consideremos que el recorrido libre medio es inversamente proporcional a la presión y que, antes que se produzca la ruptura, el campo eléctrico es uniforme y se puede escribir la tensión de ruptura en la forma:

$$V_B = \frac{A p d}{C + \ln(Pd)} \quad (1.4)$$

donde A y C son constantes que dependen del gas. Si, para un gas dado, se grafica V_B en función del producto pd (donde p es la presión del gas y d distancia de separación de los electrodos) obtenemos una curva con un mínimo, conocida como la *Curva de Paschen* (figura 1.3).

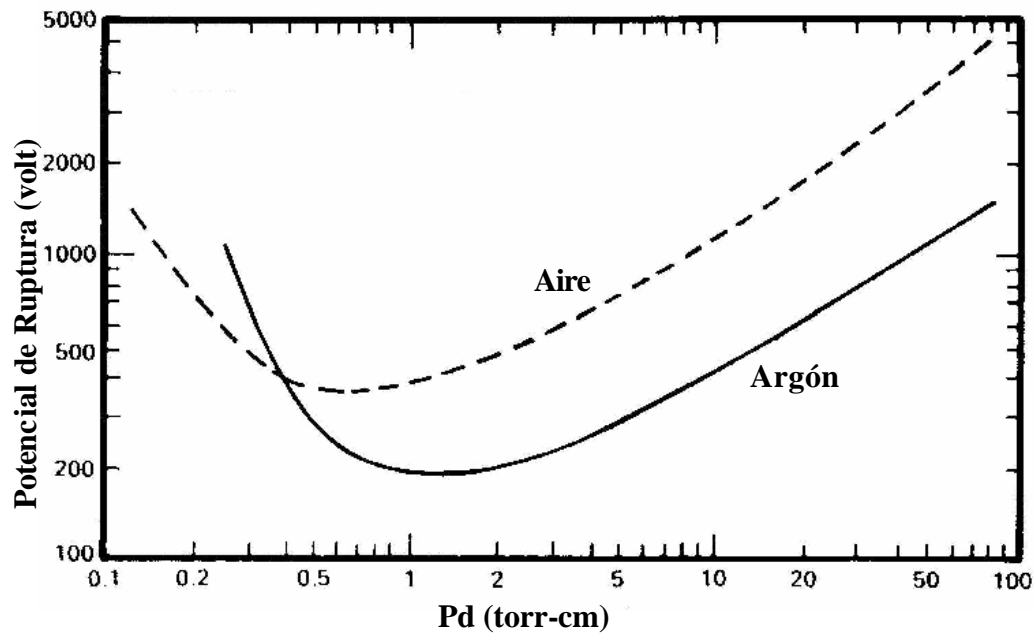


Figura 1.3. Curva de Paschen para Potencial de Ruptura vs. Presión - distancia interelectródica⁵

Ionizar un gas no es un proceso tan sencillo como separar los electrones de los iones por medio de la aplicación de un campo eléctrico. En el hidrógeno, el electrón y el ion tienen cargas $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C y están separados una distancia $r = 5 \cdot 10^{-9}$ cm. La fuerza de atracción entre ambos es e^2/r^2 y, por tanto, el campo eléctrico necesario para separarlos es e/r^2 . El valor de este campo es aproximadamente de $5 \cdot 10^9$ voltios/cm. Sin embargo, en la práctica es evidente que campos aun mucho menores son suficientes para producir la ionización de un gas.

Consideremos que un gas está encerrado en un medio aislado como el de la figura 1.2. En cada extremo del tubo hay un electrodo y entre ambos electrodos está conectada a una fuente de voltaje en serie con una resistencia cuyo valor es el adecuado para controlar la descarga. La presión y la composición del gas pueden ser variables.

Mientras la corriente sea menor o igual a 10^{-11} amperios, el flujo de corriente no proporciona la ionización necesaria para su mantenimiento, y se necesita proporcionar energía adicional al sistema si se espera que la corriente no decaiga. Este tipo de descargas se llama *no - auto sostenida*. La energía externa necesaria para preservar esta clase de descargas se suministra de diferentes maneras; una de ellas es añadir la energía de ionización por medio de radiación de una longitud de onda, λ , apropiada. Si representamos la energía de ionización por eV_i , una radiación de frecuencia mínima:

$$n = c / \lambda = eV_i / h \quad (1.5)$$

producirá la ionización al ser absorbida por el átomo, ($h = 6.62 \cdot 10^{-27}$ erg/s es la constante de Planck). Usando los factores de conversión apropiados, la ecuación (1.5) toma la forma:

$$eV_i \lambda = 12398 \quad (1.6)$$

(eV_i en eV y λ en Å); entonces, para ionizar un átomo con $eV_i = 10$ eV, se necesita una radiación con una longitud de onda máxima de $\lambda = 1239.8$ Å, que se encuentra en la región ultravioleta. Debido a que las energías de ionización son de este orden de magnitud, es de esperar que la radiación ultravioleta sea importante en el tratamiento de las descargas de gas.

La condición para el auto sostenimiento de una descarga se puede calcular teniendo en cuenta que el número de electrones liberados por unidad de volumen dn en una distancia dx a lo larga de un campo eléctrico aplicado, E , es proporcional a E y a la densidad n de electrones, es decir,

$$dn = eE dx \quad (1.7)$$

donde, e es el número de electrones liberados por voltio. Integrando la ecuación (1.7), tenemos:

$$n = n_0 \exp(eEx) \quad (1.8)$$

Si $x = d$ es la distancia entre los electrodos, la diferencia de potencial, $V_B = Ed$, se conoce como *voltaje de ruptura*, y corresponde al valor de potencial para que la descarga se auto-sostenga. Entonces:

$$n = n_0 \exp(eV_B) \quad (1.9)$$

Además de este proceso multiplicativo dentro del gas, los iones que se dirigen hacia el cátodo bajo la acción del campo aplicado producen emisión secundaria de electrones en el mismo cátodo. Supongamos que cada ion produce c electrones secundarios; el número total de electrones producido en ambos procesos es $c(n - n_0)$. Para que la descarga se autosostenga debe cumplirse que $c(n - n_0) = n_0$. De la ecuación (1.9)

$$c[\exp(eV_B) - 1] = 1 \quad (1.10)$$

donde, $\exp(eV_B) \gg 1$, e y c se conocen como el primer y segundo coeficiente de Townsend respectivamente, ambos coeficientes son funciones de las características del gas y c depende también del material del cátodo.

1.2. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

Hay numerosas técnicas que se emplean para depositar recubrimientos duros, resistentes al desgaste y para mejorar sus propiedades. En general, los procesos de deposición se pueden dividir en dos tipos: (i) aquellos que involucran transferencia de gotas como pulverización por plasma, pulverización por arco, pulverización por filamento, y (ii) aquellos que involucran transferencia de átomo a átomo como en los procesos de deposición física en fase de vapor tales como la evaporación, plateado iónico, sputtering, deposición química en fase de vapor (CVD) y electrodeposición⁶.

1.2.1 Deposición química en fase de vapor (CVD)

La deposición química en fase de vapor (CVD) es un proceso por medio del cual un material sólido es depositado de un vapor por la reacción química que se presenta sobre o en las vecindades de la superficie de un sustrato normalmente caliente. El material sólido es obtenido como un recubrimiento, polvo o cristales. Variando las condiciones experimentales (material del sustrato, temperatura del sustrato, composición de la mezcla de gas de reacción, presión total del flujo de gas, etc.), se pueden crecer materiales con diferentes propiedades.

Un rasgo característico de la técnica CVD es su excelente potencia de lanzamiento, capacidad de producir recubrimientos de espesores uniformes y propiedades con baja porosidad incluso sobre sustratos de formas complejas. Otro rasgo característico es la posibilidad de deposición localizada o selectiva sobre el sustrato⁷. Esta técnica se ha extendido rápidamente a muchas aplicaciones debido a las facilidades que ofrece con respecto a⁸:

1. La síntesis y deposición de materiales con un amplio rango de condiciones estequiométricas que pueden ser ajustadas de un modo preciso.
2. La versatilidad para depositar una enorme cantidad de elementos y compuestos.
3. Las bajas temperaturas involucradas, en comparación con aquellas de otros procesos de deposición física.
4. Posibilidad de lograr estructuras de multicapas y gradientes de concentración difícil implementación mediante otras técnicas.

1.2.2 Deposición Física en Fase de Vapor (PVD)

Los procesos PVD son aquellos en los cuales se realiza una deposición atomística utilizando medios físicos para obtener directamente las especies de un material

denominado blanco, dichas especies se evaporan y se depositan sobre el sustrato, es decir, no hacen falta reacciones químicas para sintetizar un material a partir de algún otro compuesto gaseoso como en los procesos CVD. Por tal razón, este es un proceso que demanda menos temperatura que el CVD y es posible aplicarlo a materiales que no pueden estar expuestos a altas temperaturas y que puedan experimentar un cambio de fase inconveniente. Como contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario un alto vacío (10^{-6} Torr) para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia blanco–sustrato y las dimensiones de la cámara de trabajo. Sin embargo, la ausencia de residuos de reacciones químicas han estimulado el crecimiento de las técnicas de PVD, siendo hoy predominantes en algunas áreas como la de recubrimientos de nitruros y carbonitruros de titanio sobre aceros⁹.

Existen varios caminos por los cuales el recubrimiento puede ser producido por PVD, pero gran parte de las técnicas incluyen procesos de PVD asistidos por plasma (PAPVD). Normalmente el proceso PAPVD es denominado Plateado Iónico. Este consiste en un bombardeo de la superficie del sustrato con un flujo de iones altamente energizados suficiente para causar una limpieza y sputtering en la superficie antes y durante la formación de la película. Por otra parte, el material del recubrimiento es ionizado en el plasma por colisiones y reacciones de impacto de los electrones que son acelerados por un campo eléctrico hacia el sustrato para que la condensación, haciendo que la formación del recubrimiento tenga lugar bajo la influencia del bombardeo de iones. Como consecuencia, utilizando PAPVD se producen recubrimientos muy densos, que contienen muy pocos defectos microscópicos y posee muy buena adhesión^{10, 11}. Los procesos de deposición física en la fase de vapor asistido por plasma se dividen principalmente en dos grandes grupos: *Evaporación* y *Sputtering*.

1.2.2.1 Proceso de Sputtering

El proceso de *Sputtering* puede ser definido como la eyección de átomos o moléculas desde la superficie de un blanco debido al choque de iones energéticos generados por una descarga glow. Las especies eyectadas tienen una considerable mayor energía cinética que térmica. Las interacciones ión – superficie no son únicamente importantes en el blanco, sino que también pueden jugar un papel decisivo en la determinación de la nucleación de la película y cinética del crecimiento, evolución de la microestructura, probabilidad de la incorporación de dopantes y de las propiedades físicas de las capas depositadas¹². El uso controlado del bombardeo iónico genera capacidad de mejorar considerablemente las propiedades de las películas. La deposición por Sputtering es inherente a los procesos de recubrimientos en vacío. Las energías de los átomos o moléculas arrancadas por Sputtering a determinada velocidad de deposición son aproximadamente un orden de magnitud mayor a aquellas obtenidas por evaporación a la misma velocidad. Sin embargo, debido a que la eficiencia del Sputtering es en realidad baja y las corrientes iónicas son limitadas, la tasa de deposición por Sputtering son invariablemente uno o dos órdenes de magnitud menores que en el caso de la deposición por evaporación, bajo condiciones normales. En lugar de ser intensivo, energéticamente hablando, el proceso de deposición por sputtering es más adecuado para la producción de películas multicomponentes, donde los distintos átomos son eyectados capa por capa de un blanco de multicomponentes y la película se forma homogéneamente sobre el sustrato correspondiendo al blanco, es decir, el material multicomponente se deposita sobre el sustrato con la misma composición.

1.2.2.2 Proceso de Evaporación

En los procesos de *evaporación*, los vapores son producidos por un material sólido el cual es calentado directamente bien sea por una resistencia, radiación, haz de electrones, láser o descarga de arco¹³. El proceso se desarrolla en vacío (de 10^{-5} a 10^{-6}

Torr) para que los átomos evaporados experimenten esencialmente una menor cantidad de colisiones en la trayectoria de condensación hacia el sustrato. El sustrato usualmente tiene un potencial a tierra. Las especies evaporadas, en el caso de elementos, consisten en átomos neutros que se vaporizan en forma de clusters poliatómicos (aglomerados). En el caso de aleaciones y compuestos, la vaporización está acompañada generalmente por disociación o descomposición debido a las diferencias de las presiones de vapor de los componentes o de inestabilidad térmica. Sin embargo, si los constituyentes son igualmente volátiles ocurre una deposición coherente¹⁴. Las desventajas de esta técnica son la deposición no estequiométrica de la película debido a una disociación parcial de los compuestos y los altos requerimientos de potencia para evaporar materiales con punto de fusión o sublimación elevados, como los cerámicos.

La *evaporación por arco* en vacío es un proceso en el cual se usa el vapor del plasma del cátodo o ánodo producido por una descarga de alta corriente en un ambiente en vacío para depositar recubrimientos y películas delgadas, fue primero investigado a finales del siglo XIX y ha sido ampliamente industrializado durante el último cuarto de siglo^{15,16,17}.

Los arcos son descargas eléctricas de alta corriente las cuales son bastantes apropiadas como fuentes de calentamiento para la evaporación. Son caracterizados por: (a) la presencia de múltiples spots (pequeñas áreas móviles en la superficie del cátodo con alta densidad de corriente) en el electrodo negativo, los cuales son llamados spots catódicos (figura 1.4), (b) violenta evaporación del material catódico debido a la alta densidad de corriente en el spot, y (c) movimientos aleatorios de los spots sobre la superficie del cátodo¹⁸. Desde 1940 los procesos de fundición por arco en vacío han sido desarrolladas para fundir y purificar varios reactivos metálicos tales como Ti, Hf, Zr, etc. Recientemente, las técnicas por arco han sido usadas para depositar metales^{19, 20} y componentes refractarios e incluso extracción de iones del plasma de arco en vacío

para la deposición de películas metálicas²¹. Los procesos de deposición por arco en vacío contienen los siguientes elementos:

1. El vapor metálico del plasma, usualmente en forma de chorro hipersónico producido por los spots catódicos.
2. Campos magnéticos utilizados para alinear el plasmas que contiene el material a depositar.
3. Frecuentemente se acondiciona un potencial negativo al sustrato para controlar el impacto de iones energéticos.

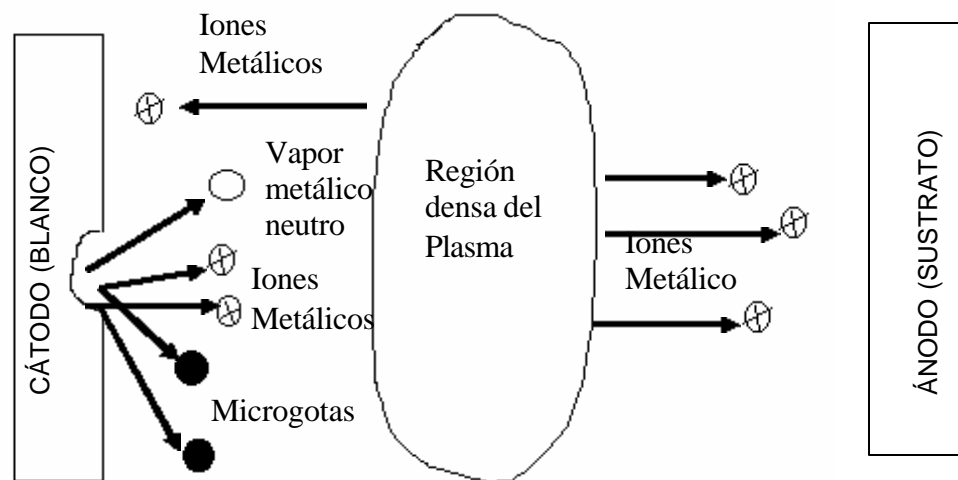


Figura 1.4 Diagrama Esquemático del Spot Catódico.

La descarga eléctrica de alta corriente es generada entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío (o a baja presión), la corriente que se conduce por el plasma consiste en un vapor ionizado del material electrodico. La emisión de vapor viene de sitios diminutos de la superficie del cátodo, conocidas como spots catódicos, el cual emite chorros de plasma cuyas velocidades son del orden de 10^3 m s^{-1} ²² (figura1.5). Cada spot catódico puede mantener la emisión de corriente máxima característica el cual depende tanto del material catódico²³ como de la presión del gas en la cámara²⁴. Los spots catódicos pueden tener una densidad de corriente del orden de $10^8 - 10^9 \text{ A/cm}^2$. El chorro del plasma contiene flujo de iones con energías en el rango de 20 –

100 eV⁸, con un estado de carga media que dependiendo del material puede tener el 10% de la corriente del arco.

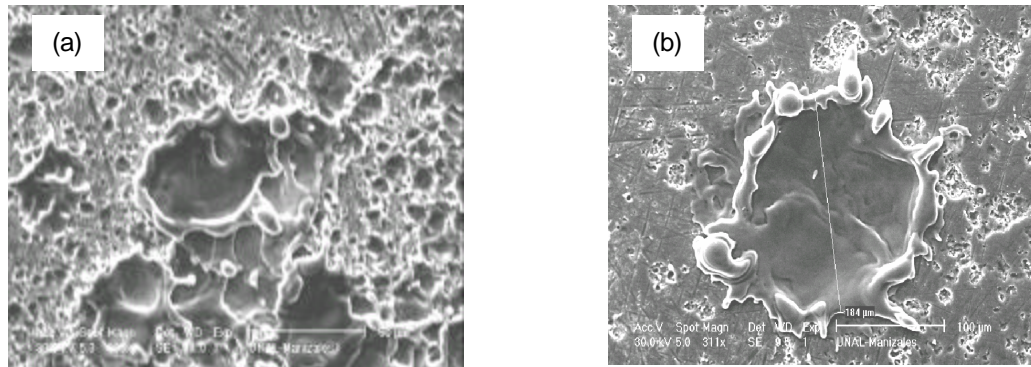


Figura 1.5 Spots catódicos en el blanco de (a) Titanio y (b) Zirconio activados en una corriente de 100 A, 1.5 mbar de argón²⁵.

Existen dos tipos de sistemas de arco en vacío que son el pulsado y el continuo. En el pulsado, el arco es repetidamente encendido y apagado usando un banco de capacitores que suministran la potencia al arco²⁶, la duración de la descarga eléctrica es de milisegundos o menos. El arco pulsado a pesar de su corta duración del pulso puede producir un calentamiento significativo de la superficie del sustrato, generando una buena adhesión de la película mientras que la temperatura en bloque del sustrato se mantiene constante^{27,28,29}. Cuando el sustrato es conectado al ánodo del arco, el flujo de alta energía entregado a su superficie por la alta corriente del arco pulsado puede ser empleado para producir una gran variedad de modificaciones metalúrgicas en este sólo disparo, incluyendo una rápida deposición de recubrimientos, eliminación de fases metaestables y producción de enlaces metalúrgicos entre el sustrato y el recubrimiento¹².

1.3. NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.

Las películas delgadas se forman a través de procesos de nucleación y crecimiento. El proceso comienza con una pulverización de partículas que llegan a la superficie del sustrato y son físicamente absorbidas. Inicialmente estas partículas no están en equilibrio termodinámico con el sustrato y se moverán e interactuarán con otras especies. La movilidad de los átomos al llegar a la superficie depende de la energía de enlace del átomo al sustrato y la temperatura del sustrato. A altas temperaturas del sustrato y bajas energías de enlace, mayor es el movimiento de los átomos en la superficie. Los conglomerados de partículas que forman no son termodinámicamente estables y por ende serán desabsorbidos de la superficie. Los conglomerados termodinámicamente estables se dicen que han superado la barrera de la nucleación³⁰ y comenzarían a crecer. Estos crecimientos del núcleo sobre la superficie del sustrato por la difusión de átomos a la superficie se produce hasta que el crecimiento de las islas sea lo bastante grande para que se de la coalescencia y comience a crecer verticalmente por efecto de la llegada de especies pulverizadas.

La etapa de crecimiento de la coalescencia ocurre cuando las islas crecen bastante, hasta llegar a un punto en el que entran en contacto y continúan su crecimiento hasta convertirse en una película continua³¹. La tendencia a formar grandes islas es conocida como aglomeración²⁶. En la figura 1.6 muestra un resumen esquemático de las etapas iniciales de crecimiento.

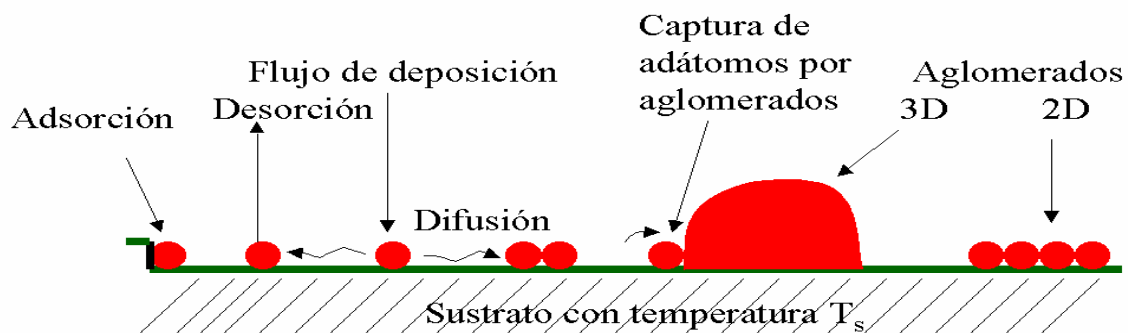


Figura 1.6 Etapas iniciales de Crecimiento³²

Dependiendo de las condiciones de deposición, existen tres etapas iniciales de nucleación y crecimiento³³ (figura 1.7). El crecimiento de películas por coalescencia de islas es conocido como el modo de crecimiento por isla o modo Volmer- Weber²⁶. El modo de crecimiento Volmer-Weber se da cuando los átomos pulverizados están ligados más fijamente a otros que al propio sustrato, como el crecimiento de películas metálicas en sustratos aislantes³⁴. Las películas que crecen capa por capa se conoce como el modo de crecimiento capa por capa o modo Frank-van der Merwe. Este modo de crecimiento ocurre cuando las desigualdades en la red son pequeñas y la energía de enlace entre los átomos pulverizados es igual o menor que la energía de enlace de los átomos pulverizados con el sustrato²⁹. Aquellas películas que crecen por una mezcla de los dos, se denomina modo de crecimiento capa más isla o modo Stranski-Krastanov²⁶.

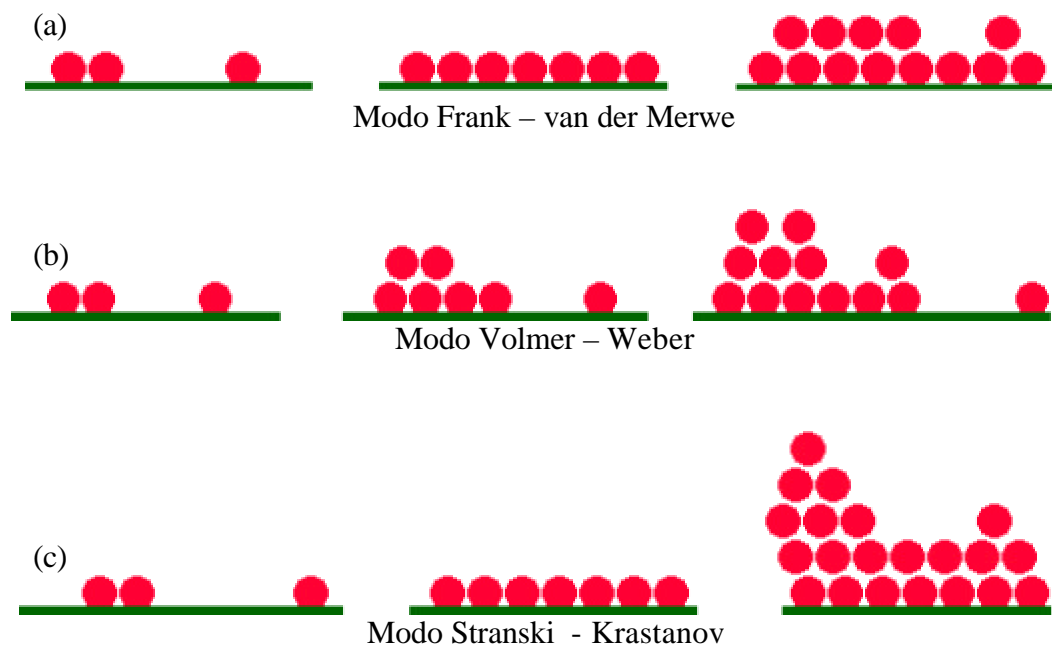


Fig. 1.7 Representación esquemática de los modos de crecimiento. a) Modo de crecimiento bidimensional. b) Modo de crecimiento por islas. c) Modo de crecimiento combinado capa más isla.

En muchos casos las películas son formadas por las coalescencias de las islas. Cuando estas islas crecen juntas, varios defectos y fronteras de grano son formados. Los granos que coalescen con dirección de orientación aleatoria producirá películas policristalinas.

La microestructura de películas depositadas por la técnica en fase de vapor son frecuentemente columnares y con el eje columnar determinado por el ángulo con que llegan las especies a la superficie donde se van a depositar. La densidad del bloque de columnas depende de los procesos energéticos de condensación los cuales, a su vez, dependen del método de deposición. La microestructura juega un papel importante en las propiedades de la película y varios modelos han sido propuestos para describir la evolución de la microestructura de la película con diversas condiciones de deposición.

El material de la película, temperatura del sustrato, presión de gas residual, ángulo de incidencia y, quizás el más importante de todos, la energía de condensación de los átomos, todos juegan un papel importante en la evolución de la microestructura de la película delgada³⁵. Metales y óxidos depositados fueron originalmente clasificados por el modelo de estructura de zonas de Movchan y Demchishin³⁶. El modelo identifica tres zonas estructurales como función de la temperatura T , del sustrato. La Zona 1 fue identificada como la zona de baja temperatura para regiones donde $T/T_m < 0.25 - 0.3$, donde T_m es la temperatura de fusión del material de la película (fig. 1.8). La microestructura en la Zona 1 consiste en columnas angostas con puntas redondas y es determinado por las condiciones de baja movilidad de los átomos. La Zona 2 ($0.25 < T/T_m < 0.45$) es caracterizada por una estructura granular lisa y en la Zona 3 ($T/T_m > 0.45$) por el crecimiento a temperaturas elevadas, a estas temperaturas, la movilidad de los átomos resulta en una difusión por el material sólido y los granos son equiaxiales³⁷.

El modelo de zonas de Movchan y Demchishin fue más tarde modificado por Thornton³⁸ quien introdujo la influencia de la presión del gas de trabajo, proporcionando una

descripción útil a la evolución de la microestructura en el caso de la deposición por sputtering. Este modelo introduce una Zona T o zona de transición la cual ocurre entre las zonas 1 y 2 y consiste en una región densamente compuesta por granos fibrosos (fig. 1.8).

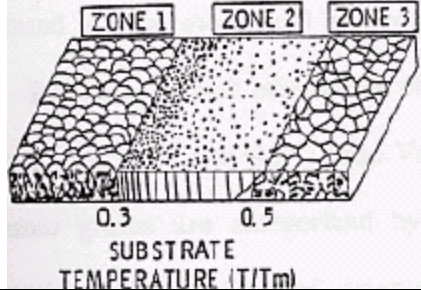
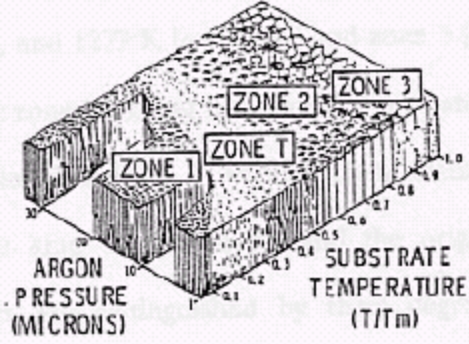
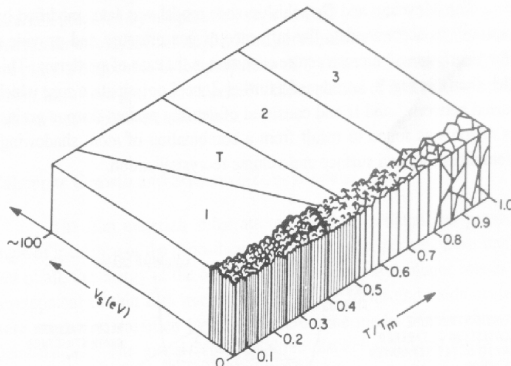
AUTOR	MODELO	PROCESO
MOVCHAN DEMCHISHIN		EVAPORACIÓN
THORNTON		SPUTTERING
MESSIER		ION PLATING

Figura 1.8 Comparación entre los modelos de zonas de crecimiento

La naturaleza fractal de la microestructura de la película que depende de su espesor fue descrita por un modelo desarrollado por Messier^{39, 40}. En el caso de la baja movilidad en la zona 1, encontró que la estructura de la película está fuertemente

influenciada por el bombardeo energético así como por efectos térmicos. Las vacancias se agrandan debido a los impactos previos del material depositado conduciendo a una densificación de la película. La naturaleza evolutiva del crecimiento de la película fue descrita por Messier en términos cualitativos como una competición de agotamiento del crecimiento entre columnas y vacancias³⁵.

1.4 RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO Y NITRURO DE ZIRCONIO

El uso de recubrimientos de nitruros de metales de transición IV-B han sido investigados con éxito en las últimas décadas, debido a propiedades tales como alta dureza^{41, 42}, estabilidad química⁴³, biocompatibilidad, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste y la corrosión⁴⁴, y estabilidad térmica^{45, 46}.

Ciertamente el nitruro metálico de transición más estudiado es el nitruro de titanio. Sin embargo, los nitruros de zirconio, vanadio y niobio entre otros, también exhiben las mismas propiedades de protección. Con el fin de determinar los procesos de formación de estas películas, una alta dependencia en los detalles de los equipos empleados, un control riguroso de todos los parámetros utilizados es requerido⁴⁷.

El desempeño de las herramientas de corte está restringido por sus propiedades superficiales y estabilidad térmica, el cual puede ser mejorado aplicando un recubrimiento duro resistente al desgaste. Las propiedades de estos recubrimientos son frecuentemente determinadas por su microestructura, que es función de los parámetros del proceso. La microestructura del recubrimiento puede llevar a aumentar la vida útil de las herramientas de corte (en más de un 500%)^{48, 49}.

La medida de la dureza es frecuentemente usada para determinar la resistencia al desgaste de los recubrimientos. Normalmente la alta dureza de los recubrimientos está relacionada con una buena resistencia al desgaste. La dureza de los recubrimientos es una función de la composición, densidad y textura; las cuales pueden ser controlados

durante la deposición. Generalmente aquellos recubrimientos con alta densidad son más duros que los menos densos (alta cantidad de porosidad). El uso de un haz de iones en el proceso de deposición incrementa la densidad del recubrimiento adicionando energía al sistema el cual incrementa la movilidad de las partículas en la superficie del sustrato.

El uso del nitruro de titanio como material de recubrimiento para herramientas de corte de acero rápido se ha implementado por varias décadas. La dureza del TiN incrementa la vida útil de la herramienta⁵⁰. Las propiedades que hacen atractivo el TiN en la industria de las herramientas son: alta dureza^{51, 52}, bajo coeficiente de fricción⁵³, buena estabilidad térmica y química^{54, 55}, buena adhesión y buena resistencia a la corrosión⁵⁶. La principal propiedad es su dureza la cual resulta de su alto grado de enlace metálico y covalente. El TiN adquiere su dureza debido a las pequeñas separaciones de sus átomos, a la energía superficial elevada y su alto módulo elástico ($50 \cdot 10^6$ psi). Otra de las propiedades físicas que hacen del TiN el más usado comercialmente como recubrimiento resistente al desgaste es su alta gravedad específica y su alto punto de fusión.

El nitruro de zirconio es un compuesto del período V del grupo IVB que exhibe propiedades adecuadas para una variedad de aplicaciones industriales. El color dorado brillante y su resistencia al desgaste hacen del ZrN un recubrimiento decorativo ampliamente aplicable en la joyería. Recientemente ha ganado importancia en la microelectrónica por sus propiedades eléctricas y químicas⁵⁷.

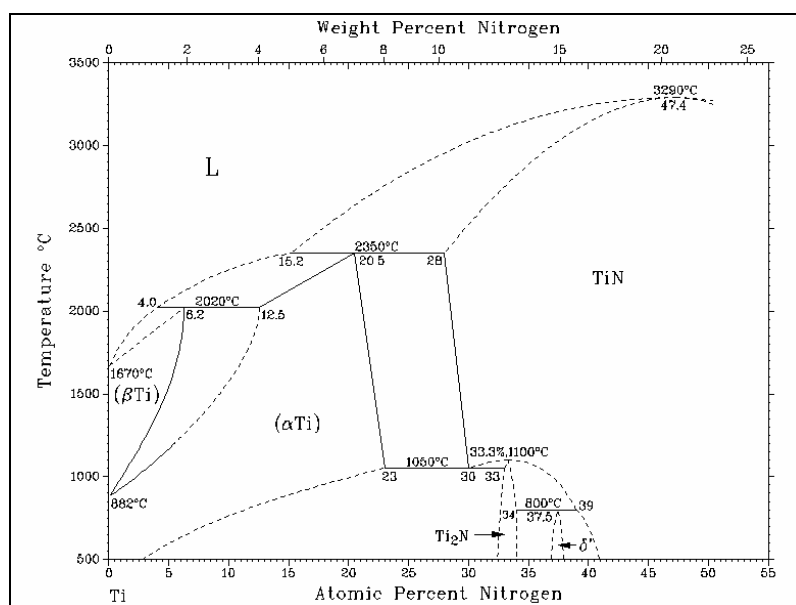
En la tabla 1.1 aparece resumido las propiedades del TiN y ZrN, observando la existencia de una gran similitud en muchas de las propiedades de estos dos nitruros, lo cual los hacen compatibles para crecer películas en las que aparezcan involucrados ambos materiales.

Tabla 1.1 Propiedades del TiN y ZrN

	TiN	ZrN
Dureza (Gpa)	27.7-32.4 ⁵⁸	15.7-28.4 ⁵³
Temperatura de fusión (°C)	2950 ⁵⁹	2950 ⁶⁰
Densidad (g/cc)	5.4 ⁵⁴	7.09 ⁶¹
Resistividad (mW-cm)	15.0 ⁶²	13.6 ⁶³
Parámetro de Red (Å)	4.244 ⁶⁴	4.574 ⁵⁹
Coefficiente de fricción	0.35-0.6 ^{65, 66}	0.35-0.6 ^{60, 61}
Estructura Cristalina	fcc ⁵⁹	fcc ⁵⁹
Color	Dorado	Dorado

El color del recubrimiento del ZrN es más sensible que el del recubrimiento de TiN a una presión parcial de nitrógeno⁶⁷. En algunos trabajos se encontró que el ZrN ofrece una mayor resistencia a la corrosión que el TiN^{68, 69}. La explicación es que el comportamiento corrosivo del ZrN es controlado por la oxidación del nitruro formando una capa de oxido, mientras que el comportamiento corrosivo del TiN es controlado por el espesor y el contenido de defectos en el recubrimiento⁶⁴.

En la figura 1.9 y figura 1.10 se muestra el Diagrama de Fase del sistema Ti-N y Zr-N respectivamente. En ellas se puede identificar las diferentes fases para ambos sistemas dependiendo del porcentaje atómico de nitrógeno presente.

Figura 1.9 Diagrama de fase del sistema Ti-N⁷⁰

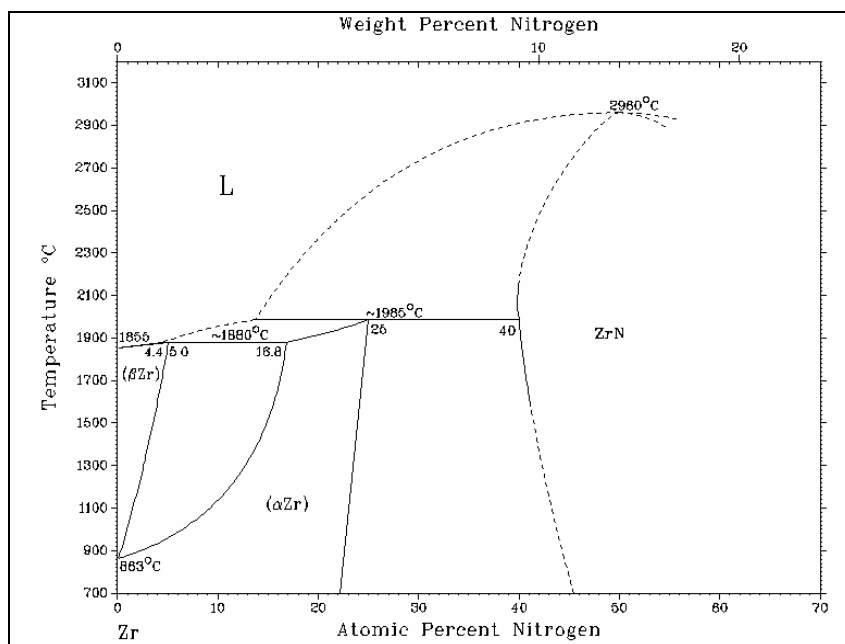


Figura 1.10 Diagrama de Fase del sistema Zr-N⁷⁰.

Referencias

- ¹ Milantiev V., Temko S. Física del Plasma. Editorial Mir Moscu 1983.
- ² http://www.geocities.com/edug2406/estudio_plasma.htm
- ³ http://www.omega.ILCE.edu.xm:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/126/htm/sec_6htm
- ⁴ Francis F. Chen, Introduction to Plasma Physics. Plenum Press 1974.
- ⁵ J.A. Thornton, J.E. Greene, Handbook of Deposition Technologies for films and Coatings, pag. 54-55 (1994).
- ⁶ Bunshah Rointan F., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Pags. 133-134. (1994).
- ⁷ J. Carlsson, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Pags. 374-375 (1994).
- ⁸ Fabian J. Alvarez, Cuarto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires, Agosto 2001. Pág. 81.
- ⁹ Sonia P. Brühl, Cuarto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires, Agosto 2001. Pág. 105.
- ¹⁰ D.S. Rickerby, S.J. Bull, Surf. Coat. Technol. 39-40, 315 (1989).
- ¹¹ O. Knotek, F. Löffler, G Krämer, Surf. Coat. Technol. 59, 14 (1993).
- ¹² J.A. Thornton, J.E. Greene, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Pags 249-250.
- ¹³ K. Holmberg, A. Matthews, Coatings Tribology, D. Dowson (Ed.), Tribology series 28 Elsevier, Amsterdam, (1994).
- ¹⁴ K. L. Chopra, I. Kaur. Thin Film Device Applications. Plenum Press, New York, 1983.
- ¹⁵ R. L. Boxman, "Early history of vacuum arc deposition", IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 29, pp. 759-761, Oct. 2001
- ¹⁶ R. L. Boxman, P. Martin, and D. Sanders, Eds., Handbook of Vacuum Arc Science and Technology. Park Ridge, NJ: Noyes, 1995.
- ¹⁷ R. L. Boxman, S. Goldsmith, and A. Greenwood, "Twenty-five years of progress in vacuum arc research and utilization", IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 25, pp. 1174-1186, Dec. 1997.
- ¹⁸ J. M. Lafferty, Vacuum Arcs. New York: Wiley, 1979, Wiley-Interscience, p- 120.
- ¹⁹ L.P. Sabalev et al., U.S. Patent 3,783,231, January 1, 1974 and 3,793,179, February 19, 1974.

- ²⁰ A. M. Dorodnov, Soviet Phys. Tech. Phys. 23, 1058 (1978).
- ²¹ V. A. Osipov et al., Soviet Rev. Sci. Inst. 21, 1651 (1978).
- ²² P. Siemroth, T. Schülke, "Copper metallization in microelectronics using filtered vacuum arc deposition – principles and technological development", Surf. And Coat. Technol., 133-134 (2000) 106-113.
- ²³ Harris L. P. 1980 Vacuum Arcs ed. J. M. Lafferty (New York: Wiley). P 134.
- ²⁴ Kimblin C. W. 1974 J. Appl. Phys. 45 5235.
- ²⁵ LA. García, J.J. Castro, F.N. Jiménez, Compendio del Curso de Descargas Eléctricas. (2002)
- ²⁶ Gilmour, A. S. Jr., Lockwood, D. L., Proc. IEEE, 60:No. 8:977-991 (1972).
- ²⁷ Boxman R L, Goldsmith S, Shalev S, Yaloz H and Brosh N 1986 Thin Solid Films 139 41.
- ²⁸ Yan P and Yang S 1994 Phys. Statu Solidi a 145 K29.
- ²⁹ Sokolowski M, Sokolowska A, Michalski A, Romanowski Z, Rusek Mazurek and Wronikowski M 1981 Thin Solid Films 80 249.
- ³⁰ K. Wasa and S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications, Noyes, New Jersey, 1992.
- ³¹ W.D. Westwood, Progress in Surface Science, vol. 7, pág. 71, 1976.
- ³² K. Reichelt, Vacuum, v. 38, p. 1083, 1988.
- ³³ J.A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbcken, Rept. Prog. Physcis, 47:399 (1984).
- ³⁴ L. Hultman, Growth of Single- and Polycrystalline TiN and ZrN Thin Films by Reactive Sputtering; Influence of Low Energy Ion Irradiation, Thesis, Linköping University, Sweden, 1988.
- ³⁵ P.J. Martín, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, pág. 367-368.
- ³⁶ B.A Movahn and A.V. Demchishin, Fiz. Metallov Metalloved., 28:6653-660 (1969).
- ³⁷ J.E. Greene, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Pág. 711-712.
- ³⁸ J. A. Thornton, J.Vac. Sci. Technol., 11:666-670 (1971).
- ³⁹ R. Messier, J. Vac. Sci. Technol., A4:490-495 (1986).
- ⁴⁰ R. Messier, A.P. Giri and R.A. Roy, J. Vac. Sci. Technol., A2:500-503 (1984).
- ⁴¹ C. P. Constable, J. Yarwood, and W. D. Münz, Surf. Coat. Technol. v. 116, p. 155, 1999.
- ⁴² W. D. Sproul, Thin Solid Films, v. 107, p. 141, 1983.
- ⁴³ G. V. Samsonov, Soviet Physics-Technical Physics, v. 1, p. 695, 1967.
- ⁴⁴ P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, A. Zalar, and I. Milošev, Thin Solid Films, v. 298,p.281, 1996
- ⁴⁵ P. Honer, R. Sanjines, F. Levy, Surf. Coat. Technol. 94/95 (1997) 398.
- ⁴⁶ J.W. Lim, J.S. Park, S.W. Kang, J. Appl. Phys. 87 (9) (2000) 4632.
- ⁴⁷ R. Hubler, Surf. Coat. Technol. 158-159 (2002) 680-684.
- ⁴⁸ J. Sundgren, B. Johansson and S. Karlsson, Thin Solid Films 105 (1983) 353–366.
- ⁴⁹ W. Sproul, *Cutting Tool Engineering* (1994) 52–57.
- ⁵⁰ R. Hatschek, *American Machinist* (1983) 129–144.
- ⁵¹ J. Sundgren and L. Hultman, in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering," edited by Y. Pauleau (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995) pp. 453–474.
- ⁵² S. Didziulis, J. Lince, t. Stewart and e. Eklund, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1979–1991.
- ⁵³ D. Monaghan and K. Laing, *Finishing* 17(11) (1993) 1–6.
- ⁵⁴ A. Dunand, H. Flack and K. Yvon, *Phys. Rev. B* 31(4) (1985) 2299–2315.
- ⁵⁵ J. Sundgren, *Thin Solid Films* 128 (1985) 45–55.
- ⁵⁶ N. Heide and J. Schultze, Nuclear Instruments and Methods in Physic Research B 80/81 (1993) 467–471.
- ⁵⁷ D. Ross McGregor, Tesis, Growth Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Films for III – V Buffer Layer Applications, pag. 54, (2002).
- ⁵⁸ J.R. Tuck, A.M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 63-74.
- ⁵⁹ T. Wakabayashi, J. Williams and I. Hutchings, Surf. Coat. Technol. 57 (1993) 183–189.
- ⁶⁰ M. Wittmer, J. Vac. Sci. Technol. A, v. 3 pag. 1797, 1985.
- ⁶¹ V.R. Juza, A. Rabenau and I. Nitschke, Z, anorg. Allg. Chemie, v.332. pag.1, 1964.
- ⁶² B.I. Chen, W.K. Pan, G.P. Yu, J.H. Huang, Surf. Coat. Technol. 111 (1999) 16.
- ⁶³ L. Krusin-Elbaum and M. Wittmer, Thin Solid Films, v. 107, pag. 111, 1983.
- ⁶⁴ 2000 JCPDS – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.1
- ⁶⁵ www.richterpresion.com/coatingdata.htm

⁶⁶ www.heatreatment.cn/doce/pcvd.htm

⁶⁷ M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, S. Saji, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 (2001) 211-217.

⁶⁸ L. van Leaven, M.N. Alias, R. Brown, *Surf. Coat. Technol.* 53 (1992) 25.

⁶⁹ R. Brown, M.N. Alias, R. Fontana, *Surf. Coat. Technol.* 62 (1993) 467.

⁷⁰ *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition Plus Updates.

DETALLE EXPERIMENTAL

2.1. SISTEMA DE CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS

La deposición de las películas delgadas se realizó en un sistema PAPVD por descarga de arco pulsado no comercial. Consta de una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 6.35 mm de espesor con 30 cm de largo por 20 cm de diámetro. La cámara esta provista de un sistema de vacío que consta de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular que permite alcanzar niveles de vacío del orden de 10^{-5} mbar. El arco es generado al descargar de un banco de capacitores electrolíticos (54 mF y un voltaje máximo de 450 voltios) por medio circuito RL ($R = 0.54$ y $L = 2.3$ mH) entre dos electrodos enfrentados (figura 2.1). En el sistema, el sustrato es el ánodo y el cátodo es el blanco en el sistema. El sistema está acondicionado para actuar tanto en descarga glow como descarga pulsada. Un pulso de trigger de aproximadamente 5 milisegundos¹ de duración, se encarga de iniciar la ruptura dieléctrica del gas entre el ánodo y el cátodo para que los condensadores se descarguen produciendo una corriente aproximada de 177 amperios y un voltaje de descarga que oscila entre 320 y 340 voltios según el material del blanco. En el momento en que se cierra el circuito entre los dos electrodos (cátodo-ánodo) con una presión en el interior de la cámara entre 0.53 mbar y 1.3 mbar, se produce una disminución de la corriente eléctrica que se concentra sobre el cátodo en unas pequeñas áreas llamadas spots catódicos, tal como se mencionó en el capítulo anterior.

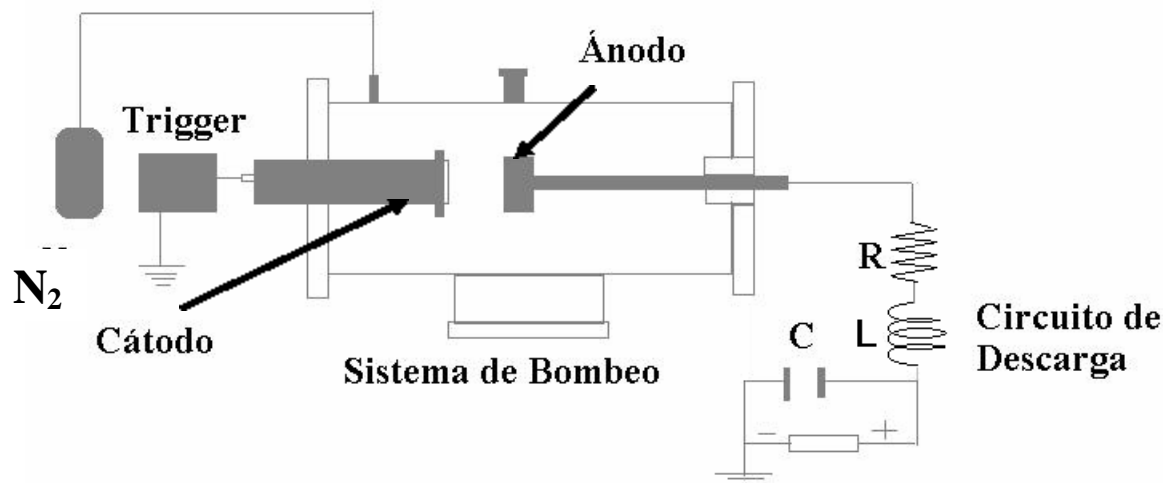


Figura 2.1 Esquema general del Sistema de Deposición.

2.2. CONDICIONES DE DEPOSICIÓN

Para el crecimiento de las películas se toma como sustrato acero inoxidable 316, cuyo tamaño fijo es de 3 mm de espesor y 1.3 cm de diámetro. Las probetas son previamente pulidas desde una lija 100 hasta una lija 1500 para luego realizar un acabado utilizando suspensión de diamante de granulometría 1/10 de micra. Posteriormente se limpian con acetona o alcohol para eliminar grasas.

La muestra se introduce en la cámara ubicándola en el ánodo y en el cátodo se coloca el blanco Ti o Zr, según el nitruro que se vaya a depositar en el sustrato; se inicia la evacuación de impurezas, bajando la presión del sistema a $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, luego se suministra N_2 como gas de trabajo hasta una presión 9.0 mbar y nuevamente se evacua hasta alcanzar una presión $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Este procedimiento se repite dos veces con el fin de eliminar contaminantes en el sistema y así asegurar solo la presencia del gas de trabajo. El siguiente paso es mantener la presión en el sistema de 1.7 mbar de N_2 y realizar una descarga Glow durante unos 20 minutos, esto con el fin de limpiar el blanco y calentar el sustrato utilizando una corriente de 50 mA. De nuevo se realiza un vacío para eliminar material que se haya desprendido del blanco. Se ajusta la presión a la

cual se va a realizar las descargas y se cargan los condensadores al valor del potencial dependiendo del blanco que se está utilizando.

Para el caso de las bicapas y multicapas, se debe cambiar el blanco entre Ti o Zr y se debe proceder a realizar la misma operación de evacuación de contaminantes como previamente se describió.

Se crecieron películas en monocapas, bicapas y multicapas de TiN y ZrN variando el número de descargas manteniendo el resto de parámetros constantes. En el caso de las bicapas y multicapas, el último material en depositarse siempre fue ZrN y para todas las capas el número de descarga siempre fue igual. En la Tabla 2.1 muestran resumidas las condiciones de deposición.

Tabla 2.1 Condiciones de Deposición

Parámetros de Deposición	TiN	ZrN
Blanco	Ti	Zr
Presión de N ₂ (mbar)	1.3	0.52
Potencial de Descarga (Volt)	320	340
Distancia Interelectrónica (mm)	7	7
Duración de la Glow (min)	20	20

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las películas crecidas se caracterizaron desde el punto de vista morfológico, estructural, elemental y estequiométrico. En esta sección se describirán cada una de las técnicas utilizadas para dicha caracterización.

2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X (XRD) es aplicada al estudio de materiales cristalinos. Esta técnica permite obtener información de manera no destructiva de las fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas preferenciales (textura

cristalográfica), tensiones residuales, microdeformaciones, tamaño del cristalito y parámetro de red.

La difracción tiene como origen un fenómeno de difusión por un número grande de átomos. Estos átomos están ordenados en una forma periódica formando una red cristalina². Esto hace que los rayos X difundidos por cada uno de ellos tengan una diferencia de fase definida entre sí, que puede ser destructiva o constructiva según las direcciones. Las direcciones constructivas corresponden a los haces difractados y están definidas por la Ley de Bragg^{3, 4}.

El fenómeno de difracción se debe a la existencia de ciertas relaciones de fase. Dos rayos estarán completamente en fase cuando la longitud de sus trayectorias difiera por un número entero de longitudes de onda (Figura 2.2).

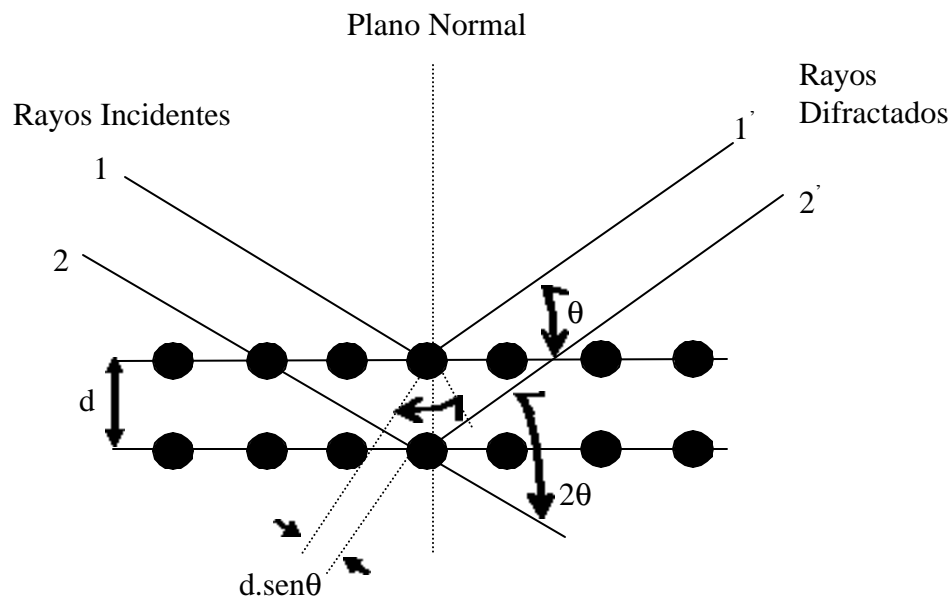


Figura 2.2 Representación Esquemática de la Difracción.

Un haz de rayos X incide en un cristal, cuyos planos generan planos difractados. Si λ es la longitud de onda de los rayos X, y el haz incide con un ángulo θ , entonces se

genera una transferencia constructiva de los haces difractados por los planos, cuando se cumpla la condición:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Dicha expresión se conoce como la Ley de Bragg, donde n es un entero, y d es la distancia entre los planos cristalinos.

Los haces difractados están caracterizados por su posición angular respecto del haz incidente la cual da información de identificación de compuestos cristalinos, medición de macro tensiones residuales y determinación del valor del parámetro de red. También se utiliza el ancho de las líneas que da información del estado de la estructura cristalina (microdeformaciones y tamaño del cristalito)⁵. Y por último las intensidades proporciona información cuantitativa de compuestos cristalinos y mide la textura cristalográfica. Esta información se presenta en un gráfico de intensidad en función del ángulo 2θ , llamado Diagrama de Difracción.

Nuestros análisis fueron realizados en un difractómetro D8 Bruker AXS con óptica de haces paralelos (geometría de haces paralelos). Para permitir la difracción de los planos atómicos perpendiculares a la superficie de la muestra se ha utilizado la técnica de Incidencia Razante para obtener los datos. Se usó fuente de rayos X de Cu $K\alpha$ cuya longitud de onda es 1.5406 Å, abertura del colimador primario de 3 mm, abertura del colimador paralelo secundario de 3 mm seguido por un monocromador secundario de grafito. Los datos fueron obtenidos bajo condiciones de ángulo de incidencia razante de 3°, rango de 2θ de 30° a 80°, incremento de 0.02° y la velocidad de 8 s./paso.

2.3.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) conocida también como ESCA (Espectroscopia de Electrones para Análisis Químico) se basa en el análisis de la energía de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada con rayos X.

Sobre una muestra en estudio se hace incidir un haz de fotones monoenergéticos de rayos X, de energía $h\nu$ fija. Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo energía en el proceso de fotoemisión; parte de esta energía es empleada en arrancar electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de enlace que los une al núcleo, E_B , y el resto es cedida a los mismos como energía cinética, E_C . El balance de energía está dada por la ecuación (2.2):

$$h\nu = E_B + E_C \quad (2.2)$$

para el caso de átomos libres. Dado que $h\nu$ es conocida y E_C se mide, se puede determinar E_B . Cada elemento químico posee una estructura electrónica propia por lo que la determinación de la energía de enlace de uno o más orbitales de cada elemento permite la inmediata identificación del mismo (análisis composicional cualitativo).

En el caso de sólidos, las muestras están conectadas eléctricamente al espectrómetro por lo que se genera un potencial de contacto relacionado con la diferencia entre las funciones de trabajo de la muestra y del espectrómetro, que acelera o retarda los electrones. El balance de energía resulta:

$$h\nu = E_C + E_B^F + \Phi_{esp} \quad (2.3)$$

donde E_C es la energía cinética medida por el espectrómetro, E_B^F energía de enlace medida respecto al nivel de Fermi y Φ_{esp} es la función trabajo del material con que está construido el espectrómetro. Al tomar como referencia el nivel de Fermi no es necesario conocer la función trabajo de la muestra para determinar E_B^F .

Los electrones emitidos por una muestra son analizados en función de su energía y cuentas, dando lugar a Espectros de Energía, en el que se observa una distribución de picos netos montados sobre un fondo continuo. Las energías cinéticas son mayores para los niveles menos ligados y la ubicación de los picos en el eje de energías permite la inmediata identificación del elemento que les dio origen.

La principal característica de la técnica XPS es su posibilidad de brindar información del estado de combinación química de los elementos que constituyen las superficies. Las energías de enlace de los electrones son sensibles al entorno químico que rodean al átomo del cual provienen y sus valores difieren si se trata de un elemento puro o si se halla combinado con otros^{6, 7}.

Nuestros análisis se hicieron en un XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/ISS, analizador hemiesférico, cañón de iones de Argón, cañón de electrones para compensación de carga, fuente de aluminio α . Los espectros amplios se hicieron con una resolución de 1 eV y de 0.1 eV para los espectros angostos.

2.3.3 Microscopia de Barrido por Sonda (SPM)

El Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) es un instrumento que sirve para caracterizar los materiales localmente desde el punto de vista superficial midiendo propiedades tales como conductividad superficial, distribución de carga estática, fricción localizada, campos magnéticos, módulo elástico y cambios de fase, características morfológicas como rugosidad y tamaño de grano.

El principio físico es la interacción de los átomos de un elemento fino (radio de curvatura de 5 nm a 50 nm) con los átomos de la superficie que rastrea. Dicha interacción es de tipo de fuerza de Van der Waals, corriente túnel, fuerzas electroestáticas, fuerzas magnéticas entre otros, se obtendrán parámetros en forma de señales eléctricas las cuales a través de circuitos electrónicos especializados y programas de computador serán interpretados para generar imágenes correspondientes a diferentes características de la muestra con una magnificación que va desde los 2.000X hasta los 10.000.000X. Dependiendo de dichas interacciones, el SPM cuenta con varios modos de microscopia las cuales son microscopia de Barrido Tunel (STM), microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia de fuerza magnética

(MFM), microscopia de modulación de fuerza (FMM), microscopia de detección de fase (PDM) y microscopia de fuerza lateral (LFM).

Para los análisis de las películas se trabajó en microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza lateral. Con AFM se caracterizan los recubrimientos desde el punto de vista morfológico, obteniendo información de rugosidad, tamaño de grano y espesores. Con LFM, se realizaran mapas de coeficiente de fricción e identificando fronteras de capas.

2.3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En microscopia de fuerza atómica, se rastrea la superficie con una punta que tiene una longitud de unas cuantas micras cuyo radio de curvatura es de 100\AA . La punta está acoplada a la parte final de un cantilever cuya longitud oscila entre $100\text{ }\mu\text{m}$ a $200\text{ }\mu\text{m}$. Las fuerzas que se presentan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que se defleccione el cantilever, dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador genera una imagen topográfica de la superficie (Figura 2.3).

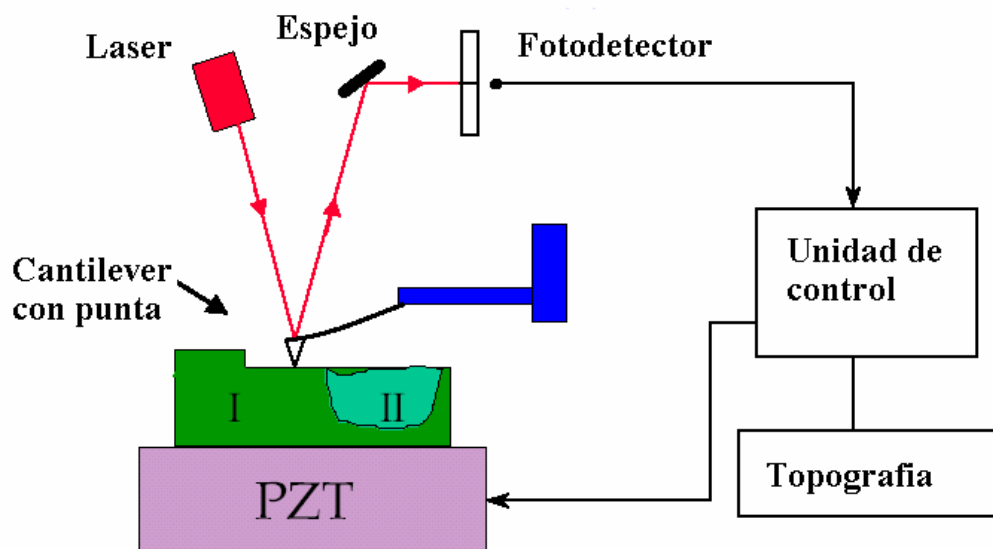


Figura 2.3 Representación Esquemática del funcionamiento del AFM.

La fuerza más común asociada a la microscopía de fuerza atómica es la fuerza de Van der Waals. En la figura 2.4 se observa la dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia que hay entre la punta y la superficie de la muestra. En el regimen de fuerza repulsiva la distancia entre la punta y la muestra está entre 10 \AA y 100 \AA , y en el regimen de fuerza atractiva, la distancia entre la punta y la muestra está entre 100 \AA y 1000 \AA . En el regimen de fuerza repulsiva se está trabajando con microscopia de fuerza atómica en modo contacto (AFM-C) y en la atractiva se está utilizando el modo no contacto (AFM-NC).

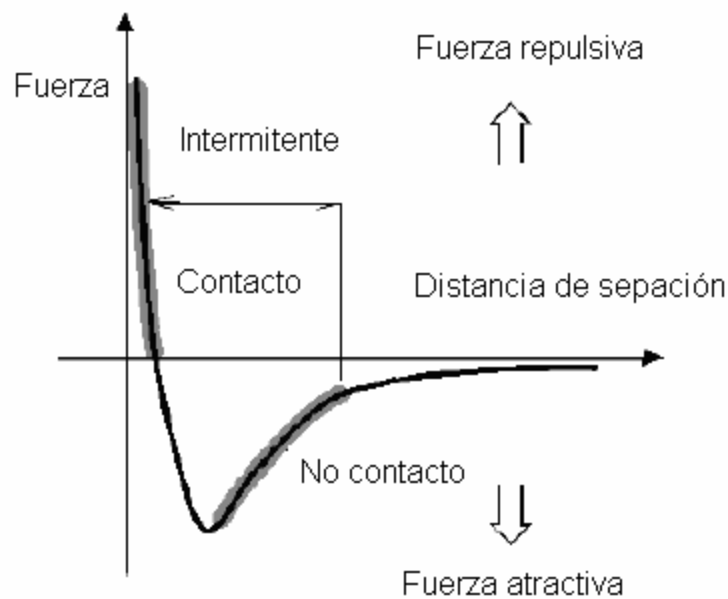


Figura 2.4 Curva Fuerza vs. Distancia de separación punta - muestra.

2.3.3.2 Microscopia de Fuerza Lateral (LFM)

La microscopia de fuerza lateral (LFM) es similar a la microscopia de fuerza atómica, excepto que el instrumento en modo LFM está equipado con un fotodetector que mide tanto la deflexión vertical como lateral del cantilever. En el modo AFM, el fotodetector solo registra la deflexión vertical del cantilever (figura 2.5). La medida de la deflexión

lateral del cantilever en el modo LFM es usada para medir el movimiento del cantilever que surgen de las fuerzas que son paralelas al plano de la superficie de la muestra. Tales fuerzas surgirían de los cambios en el coeficiente de fricción en la superficie de la muestra o cambios topográficos. Por consiguiente, la microcopia de fuerza lateral se usa para medir inhomogeneidades superficiales y también para generar imágenes realizando fronteras topográficas.

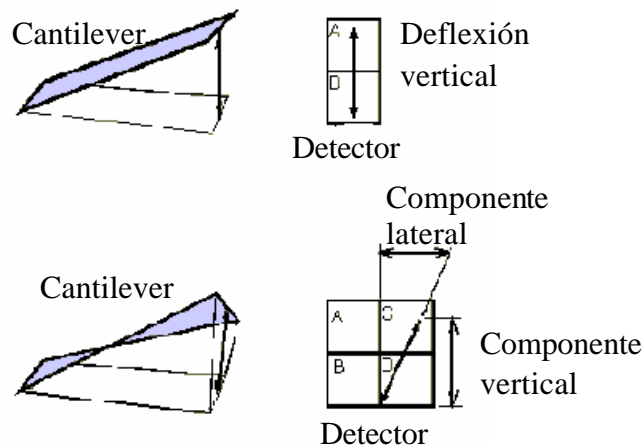


Figura 2.5 Fotodetector en AFM (arriba) y LFM (abajo).

Como lo muestra la figura 2.6, la deflexión del cantilever se debe a dos casos: cambios en la fricción de la superficie y cambios en la pendiente. En el primer caso, la punta experimenta una gran fricción al cruzar el área de análisis causando una deflexión fuerte del cantilever, y esta deflexión responde de manera diferente dependiendo de la dirección del barrido (figura 2.7). En el segundo caso, el cantilever sufre una torsión cuando encuentra una pendiente⁸.

La figura 2.7 (a) muestra un cambio en el coeficiente de fricción que causa que el cantilever se doble hacia la izquierda cuando la obtención de la imagen se hace de izquierda a derecha. Si la imagen se hace de derecha a izquierda, el cantilever se dobla hacia la derecha cuando pasa por la región donde el coeficiente de fricción

cambia (figura 2.7 (b)). La figura 2.7 (c) muestra el perfil AFM que resulta del detalle morfológico de la muestra de la figura 2.7 (a).

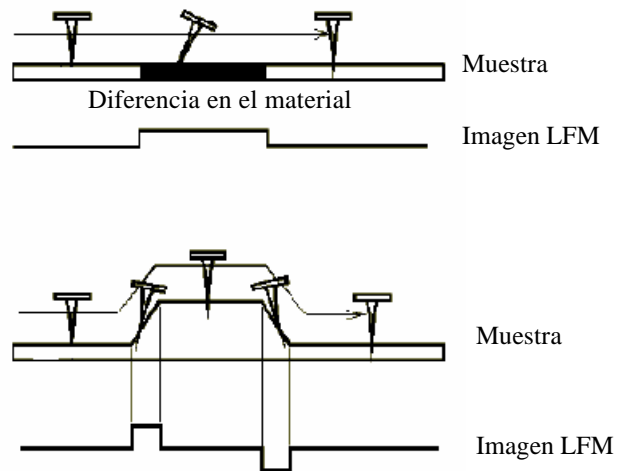


Figura 2.6 Deflexión lateral del cantilever por cambios de fricción en la superficie (arriba) y por cambios en la pendiente (abajo).

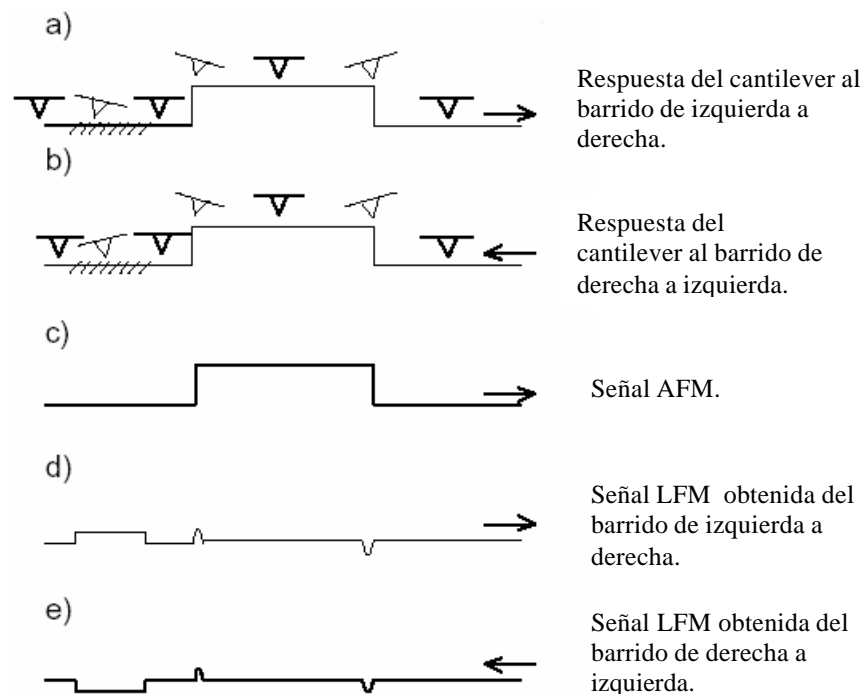


Figura 2.7 Respuesta del cantilever a los cambios en el coeficiente de fricción, topografía y correspondientes señales AFM y LFM.

La figura 2.7 (d) muestra la señal LFM que resulta de obtener la imagen de izquierda a derecha; mientras que la figura 2.7 (e) muestra la señal LFM que resulta de obtener la imagen de derecha a izquierda. La señal LFM se invierte para el caso del cambio en el coeficiente de fricción y no por el cambio topográfico.

Cambios en la topografía, aparece en la imagen LFM regiones oscuras y claras adyacentes. Para identificar estas regiones de los cambios debido al coeficiente de fricción es necesario obtener las imágenes en ambas direcciones para evaluar la información⁸.

Los resultados se realizaron en un Autoprobe CP Park Scientific Instruments con sondas de nitruro de silicio cuyo radio de curvatura era de 100 Å. Las imágenes se obtuvieron a una velocidad de 1 Hz con 256 pixeles. El software que se empleó para filtrar las imágenes fue aquel con el que cuenta el equipo, denominado ProScan Image Processing.

2.3.4 Microscopia Electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y el análisis de toda clase de superficies. Las imágenes se obtiene por un sistema óptico electrónico. Se basa en el fenómeno que todo punto de la superficie de una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía (20-30 keV) da origen a un conjunto de señales, como electrones secundarios, rayos X, electrones retrodifundidos, cátodo luminiscencia y electrones Auger, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego ampliadas convenientemente.

Si con alguna de estas señales ampliadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida para los puntos de la muestra que son barridos por el haz electrónico. Las zonas claras y oscuras sobre la pantalla constituyen así la imagen que proporciona el

SEM. Cada una de las imágenes correspondientes a las diferentes señales genera algún tipo de información sobre la superficie y la estructura de la muestra analizada. El modo de operación más utilizado es el denominado Emisivo. La señal que se detecta en este modo corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra.

El sistema también cuenta con un dispositivo para realizar microanálisis que permite la determinación de la composición elemental de toda clase de muestras. En esta técnica se mide directamente la energía de los rayos X característicos emitidos como resultado de la interacción de la muestra con un haz de electrones de alta energía y se denomina Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). La identificación de los elementos se centra en la determinación de las energías de los fotones X característicos emitidos⁹.

Referencias

-
- ¹ L.A. García, Tesis, Caracterización Eléctrica de un Sistema de Deposición de Películas delgadas por Plasma, pag. 47-48, 2001.
 - ² Ch.S. Barret and T.B. Massalski, Structure of Metals, New York, 1966.
 - ³ B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, 1978.
 - ⁴ H.P. Klug, L.E. Alexander. John Wiley & Sons, New York, 1974.
 - ⁵ R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction X-Ray Powder Diffractometry, pag. 47-92.
 - ⁶ C. Oviedo, Procesamiento de Materiales por Plasma, Sexto curso Latinoamericano, pag. 263-265 (2003).
 - ⁷ L.C. Feldman, J.W. Mayer, Fundamentals of Surface and TiN film Analysis, pag. 213-220 (1986)
 - ⁸ User's Guide to Autoprobe CP and LS, 1995
 - ⁹ M. Ipohorski, Procesamiento de Materiales por Plasma, Sexto curso Latinoamericano, pag. 217-251 (2003).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS MONOCAPAS TiN Y ZrN, Y BICAPAS DE TiN/ZrN.

3.1 INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos duros producidos por medio de las técnicas de deposición física y química en fase de vapor son ampliamente usadas para la reducción de desgaste en las herramientas empleadas para el corte y troquelado. En muchas aplicaciones es deseable que el recubrimiento suministre al sustrato una mejor resistencia a la corrosión^{1,2}. Con el progreso de las técnicas de PVD, las cuales ofrecen la posibilidad de depositar recubrimientos duros en procesos de temperaturas relativamente bajas, recubrimientos en la fabricación de piezas para ser sujetas al desgaste comienzan a ser más populares^{3,4}. El crecimiento de películas de nitruros tales como TiN y ZrN, que exhiben una alta dureza y una extremada resistencia al desgaste, ha sido estudiadas en recubrimientos duros⁵ de herramientas de corte y troqueles.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del crecimiento y caracterización de TiN y ZrN en forma de monocapas y bicapas con el fin de analizar la evolución de los diferentes parámetros que se obtuvieron con las distintas técnicas de caracterización en función del número de descargas y el efecto que tienen los mismos en un diseño tanto en monocapas como en bicapas.

3.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Por medio de la Difracción de rayos X se pudo identificar las diferentes fases presentes en las películas crecidas tanto en las monocapas como en las bicapas a diferentes números de descargas. Se observó que las orientaciones más intensas se produjeron para los planos (200), (111) y (220) en el caso de la monocapa de TiN en los ángulos 2θ 42.2°, 36.2° y 61.2° respectivamente tal como lo reporta la literatura^{6,7}. Se puede observar en la figura 3.1 que a pesar de que las intensidades aumentan con un mayor número de descargas (aumenta su espesor), la proporción en sus intensidades se mantienen relativamente constantes para las diferentes orientaciones. La intensidad del plano (200) es mayor que la de los otros planos, incluso que la del plano (111). Esta variación aparece reportada en trabajos realizados por Chen, Tay y Lau⁸.

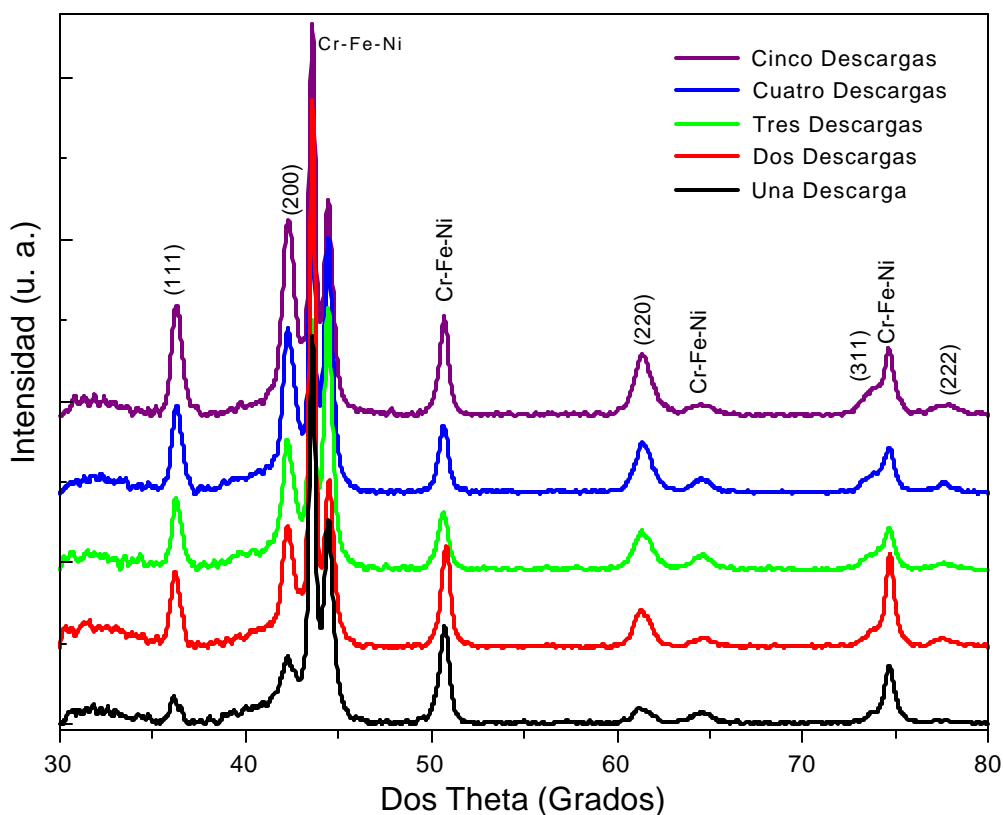


Figura 3.1. Espectro XRD del TiN de los diferentes número de descargas

El hecho de que la orientación preferencial sea la (200) y no la (111) se puede explicar a partir de las investigaciones que realizó Pelleg y sus colaboradores⁹, que más tarde fue confirmada por los investigadores Oh y Je^{10, 11}. Este modelo fue usado para explicar el cambio de orientación preferencial comúnmente observado con la variación de los espesores de los recubrimientos. Dichos investigadores sugieren que la orientación preferencial es determinada por la competición entre dos parámetros termodinámicos, la energía libre de superficie y la energía de deformación. Ellos sostienen que a pequeños espesores, la película muestra una orientación preferencial correspondiente a aquel con la más baja energía de superficie. Su argumento se basa en la cantidad de enlaces rotos. Al aumentar el espesor de la película, la energía de deformación comenzaría a ser mayor que la energía de superficie, porque la energía de deformación en las películas se incrementa con el espesor, mientras que la energía de superficie no varía con el espesor de la película.

Se puede asumir que el estado de deformación corresponde a la compresión del plano. En otras palabras, la energía de deformación es el resultado de las deformaciones elásticas originadas cuando los nuevos cristales se acomodan sobre los ya formados y por los esfuerzos residuales de compresión que se pueden generar en la deposición por efecto de: alta energía y momentum de las partículas, un alto bias, altas temperaturas de deposición y bajas presiones de trabajo. En el caso bidimensional, la energía de deformación está dada por

$$U_{hkl} = \epsilon_{hkl}^2 Y_{hkl} / (1 - \nu) \quad (3.1)$$

donde ϵ_{hkl} es la energía de deformación del plano hkl de la red, Y_{hkl} es el módulo de Young y ν es la razón de Poisson.

La energía de superficie se refiere a la energía impulsora para la formación de ligaduras de los átomos en el cristal en cada plano atómico (con propiedades direccionales según la orientación hkl). El cálculo teórico de la energía de superficie está dado por el calor

de sublimación y el número de uniones rotas tal como se expresa en la siguiente relación matemática

$$S_{hkl} = 6.5 * 10^{-10} n_{hkl} / z \text{ (J.cm}^{-2}\text{)} \quad (3.2)$$

donde n_{hkl} es el número de uniones por cm^2 para diferentes orientaciones y z es el número de coordinación (para el TiN es 6).

Pelleg y sus colaboradores sugieren que la orientación preferencial de las películas delgadas de TiN es causada por la fuerza impulsora a minimizar la energía total de la película la cual es compuesta por la energía de superficie y la energía de deformación. Ellos predicen que la película crece hacia la orientación del plano (200) con la más baja energía de superficie cuando la energía de superficie es dominante, y hacia la orientación del plano (111) con la más baja energía de deformación cuando es ésta la dominante.

El grado de la energía superficial del cristal de TiN, S_{hkl} , es $S_{200} < S_{110} < S_{111}$, y el grado de energía de deformación por unidad de volumen, u_{hkl} , es $u_{111} < u_{110} < u_{200}$. De estas relaciones, el diagrama de la figura 3.2 muestra las variaciones de la energía total de la película de TiN en función de los espesores. La energía a un espesor $t=0$, S_{hkl} , representa la energía superficial por unidad de área del plano (hkl). La energía de deformación por unidad de área para el plano (hkl), U_{hkl} , es proporcional al espesor de la película y entonces la pendiente, u_{hkl} , representa la energía de deformación por unidad de volumen. La energía total de la película para el plano (hkl), W_{hkl} , está compuesto por la energía de superficie, S_{hkl} , y la energía de deformación, u_{hkl} . La energía de superficie no varía con el espesor de la película mientras que la energía de deformación se incrementa con ésta. El incremento de la tasa de energía de deformación con el espesor de la película depende de los índices de Miller del plano del cristal (hkl). Esta anisotropía es debido a la direccionalidad del módulo elástico. En el caso de la fuerza impulsora de mínima energía total de la película, podría predecirse que la orientación preferencial (200) se desarrollaría por debajo del primer espesor crítico (t_1). La

orientación preferencial (110) entre el primero y segundo espesor crítico (t_2), y finalmente la orientación preferencial (111) estaría por encima del segundo espesor crítico.

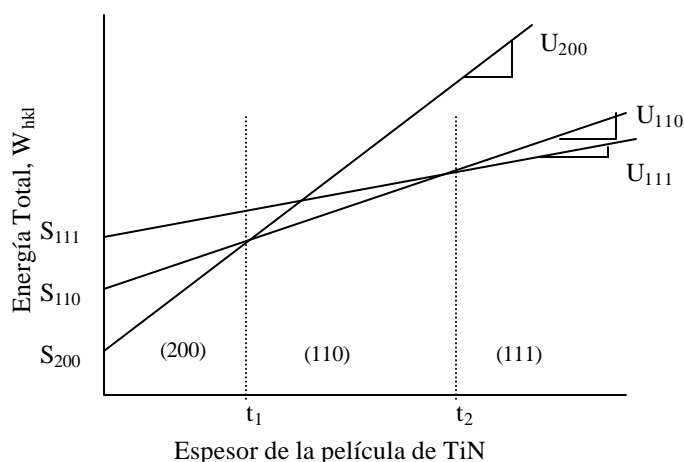


Figura 3.2 Variación de la energía total de la película de TiN con el espesor

Otra fuerza impulsora que causa la orientación preferencial de las películas de TiN es el estrés interno presente en las películas^{12, 13}, el cual es compuesto de estrés intrínseco y estrés térmico. El estrés que puede ser asociado con la formación de la orientación preferencial es el estrés intrínseco y no el térmico que es generado por las diferencias del coeficiente de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato. El estrés intrínseco también puede inducir una cantidad considerable de energía de deformación en la película de TiN.

El estrés intrínseco dentro de las películas que puede ser generado por el bombardeo de las partículas dependen de la cantidad de movimiento de la partícula¹⁴. De acuerdo con la técnica que se empleó para la deposición de los recubrimientos, PVD en vacío por arco, ésta tiene una alta tasa de ionización con energías iónicas elevadas comparadas con técnicas de evaporación convencional o sputtering¹⁵ por ende puede presentar películas con estrés intrínseco¹⁶. De esta manera, se espera que el adatomo se ubique en el plano con la más baja energía de deformación para la menor energía total de la película.

El cristal de TiN tiene la propiedad direccional de la deformación la cual es gobernada por la anisotropía del módulo elástico. Así, la energía de deformación elástica en el plano (hkl) depende de la acción del módulo elástico sobre el plano¹⁷.

En la figura 3.3 se muestra el diagrama esquemático de los cambios de la energía total de la película y la orientación preferencial con la energía de bombardeo de las partículas la cual es dependiente de los parámetros de deposición⁹. La energía total de la película está compuesta por la energía de superficie y la energía de deformación. Aquí la energía, a un espesor $t = 0$, representa la energía de superficie por unidad de área y la energía de deformación es la energía total menos la energía de superficie. La energía de superficie no varía con la energía de bombardeo de las partículas mientras que la energía de deformación se incrementa con éste. El incremento de la tasa de la energía de deformación, la cual depende del plano (hkl), es mayor en el plano (200) que en el plano (111). Esta diferencia es debido a la direccionalidad del módulo elástico¹².

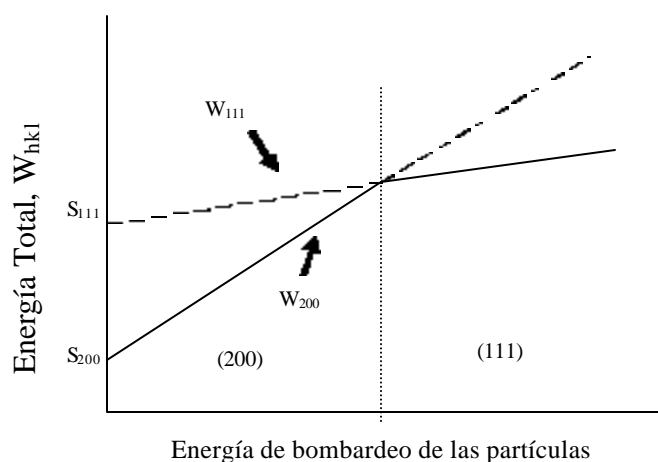


Figura 3.3 Cambio de la orientación preferencial de la película de TiN con la energía de las partículas bombardeadas.

Con base en los modelos anteriormente expuestos, y observando el comportamiento de los difractogramas del recubrimiento de TiN (figura 3.1), en el que el plano en la orientación (200) se mantiene como la de mayor intensidad, se puede concluir que la energía de superficie es mayor que la energía de deformación y por lo tanto la energía

total del plano (200) es menor que la del plano (111). Este comportamiento se mantiene a pesar de que aumenta el número de descargas (aumenta su espesor) y esto nos puede indicar que el cambio en la orientación se da con el aumento del espesor en la descarga de manera individual, más no como la suma del espesor de varias descargas. El tiempo que tarda el arco para realizar los recubrimientos es del orden de 30 milisegundos¹⁸, y para lograr que el espesor aumente se tendría que prolongar el tiempo de vida del arco y así se obtendría que la energía de deformación fuera mayor que la energía de superficie y así se empezaría a tener el plano (111) como el más intenso. Otra de los parámetros a tener en cuenta para el cambio en la orientación es el incremento de la temperatura del sustrato³ y presencia de bias en el sistema de deposición³.

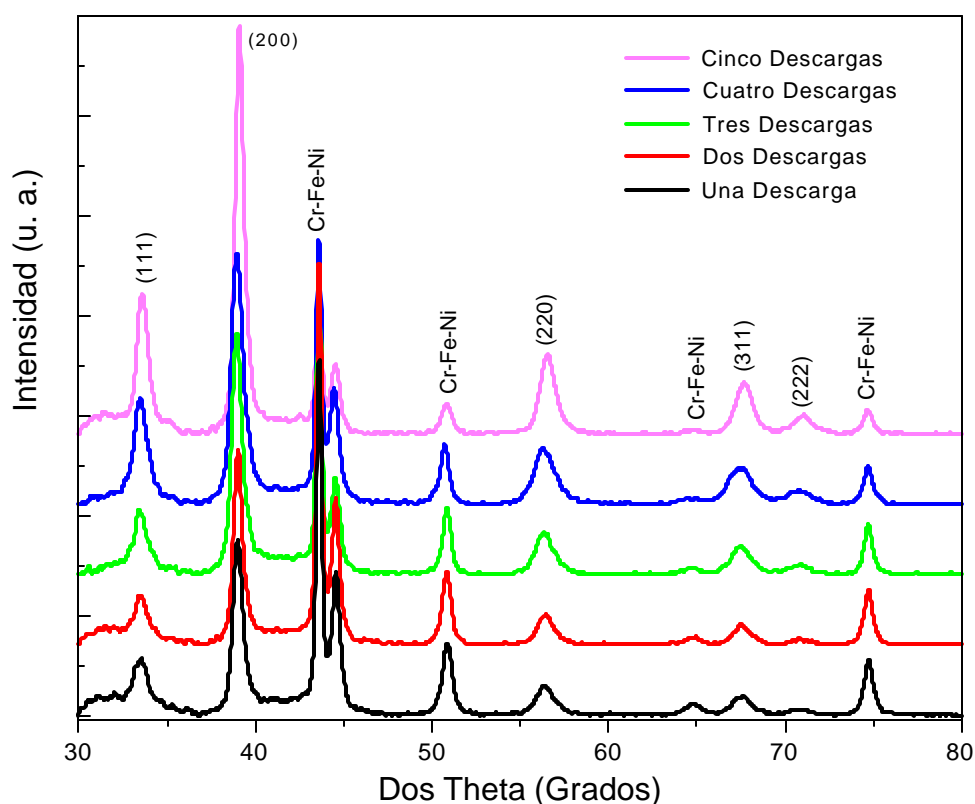


Figura 3.4 Espectro XRD del ZrN para los diferentes números de descargas

Se crecieron películas de ZrN de uno a cinco descargas, cuyos difractogramas se observan en la figura 3.4. Los picos de mayor intensidad se dieron en los ángulos 2θ

33.5°, 39.0° y 56.3° para los planos (111), (200) y (220) respectivamente. Al igual que el TiN, el ZrN presentó el pico de mayor intensidad en el plano (200) y en su orden aparecen las orientaciones (111) y (220). La orientación del plano (200) del ZrN se da como resultado de la competición entre la energía de superficie y la energía de deformación⁵; manteniéndose el hecho de que la energía de superficie es mayor que la energía de deformación y por lo tanto la energía total del plano (200) es menor que la del plano (111). Se puede observar también que a medida que aumenta el número de descargas, las intensidades de los diferentes planos aumentan en la misma proporción.

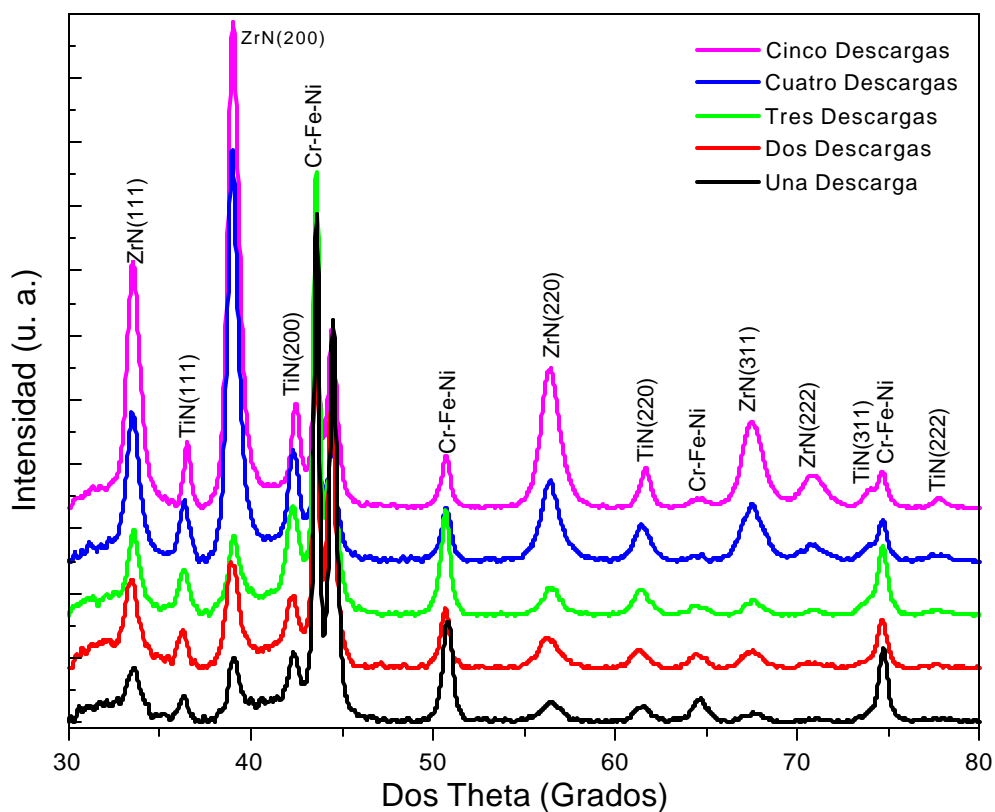


Figura 3.5 Espectro XRD del TiN/ZrN para los diferentes números de descargas

Se crecieron bicapas de TiN/ZrN de uno a cinco descargas por material y se observó que las intensidades del plano (200) tanto para el TiN como para el ZrN se mantuvieron como el más representativo tal como se observa en la figura 3.5, mostrando que la

energía de superficie se mantiene como el parámetro termodinámico dominante sobre la energía de deformación.

3.2.1 Parámetro de Red

En la figura 3.6 (a) y (b) se observa el comportamiento del parámetro de red en función del número de descargas para el TiN y ZrN en monocapas y bicapas. La línea punteada indica el parámetro de red reportado en la literatura (4.244 \AA^{19} y 4.577 \AA^{20} , para el TiN y ZrN respectivamente).

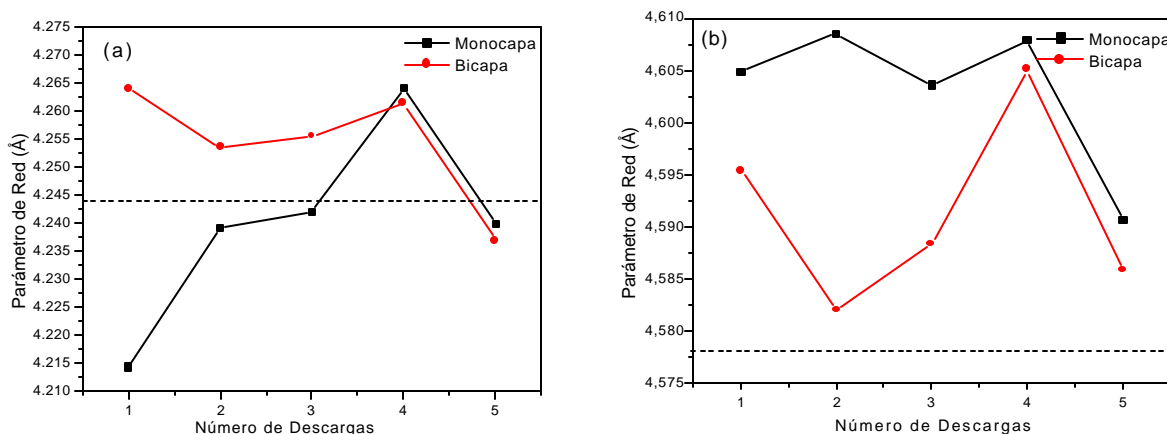


Figura 3.6 Evolución del parámetro de red del (a) TiN y del (b) ZrN.

Los cambios de los parámetros de red posiblemente estén asociados con el número de descargas porque se da un calentamiento en el sustrato, redistribuyendo los átomos atrapados en los intersticios de sitios de bajo equilibrio. La disminución del parámetro de red refleja vacancias de nitrógeno mientras que un incremento en el parámetro de red está relacionado con sitios intersticiales de titanio o zirconio según sea el caso²¹.

Las pequeñas diferencias en el parámetro de red pueden ser atribuidas a factores como la composición química de los recubrimientos en las que puede afectar el parámetro de red de varias maneras. Ya que el TiN tiene una estructura con defectos, la excesiva sustitución de átomos de titanio o nitrógeno pueden causar cambios en el parámetro de

red (por ejemplo átomos de N o Ti reemplazando átomos de Ti o N en posiciones atómicas de la celda unitaria). Asimismo, la sustitución por átomos de oxígeno genera una disminución en el parámetro de red²².

En la figura 3.6(a) muestra que en las primeras tres descargas de TiN en monocapa, su parámetro de red es menor que el valor estequiométrico indicando que es por efecto de vacancias de nitrógeno y dichas vacancias van disminuyendo a medida que aumenta el número de descargas, mientras que para el TiN presente en la bicapa, el parámetro de red es mayor que el parámetro de red estequiométrico. Para el caso del ZrN (figura 3.6(b)), el parámetro de red para los diferentes números de descargas es mayor a su valor estequiométrico, y sus diferencias son debidas a cambios en sitios intersticiales de átomos de zirconio. Comparando las dos figuras (figura 3.6 (a) y (b)) se sugiere que la cantidad de sitios de no equilibrio en la red de TiN y en ZrN son del mismo orden porque ambas celdas se contraen o se expande en la misma proporción.

3.2.2 Coeficiente de Textura Cristalográfica

El grado de orientación del plano (200) del TiN es representado por el coeficiente de textura cristalográfica el cual es definido como:

$$T_c = \frac{I(200)}{I(200) + I(111)} \quad (3.3)$$

donde I es la intensidad del respectivo plano de difracción²³. De la misma forma está definido el grado de textura cristalográfica para el plano (200) del ZrN.

En la figura 3.7 se muestra el coeficiente de textura del plano (200) para el TiN y el ZrN en la disposición de monocapas y bicapas como función del número de descargas de cada material. El análisis de las intensidades de TiN de los planos (111) y (200) revelaron un comportamiento descendente del coeficiente de textura con el aumento del número de descargas tanto en la disposición de monocapa como en la bicapa. El comportamiento del coeficiente de textura para el ZrN es en promedio decreciente al

aumentar el número de descargas cuando su crecimiento es en monocapas, mientras que en bicapas tiene un comportamiento creciente a partir de la descarga número tres. Se observa de la figura 3.7(a) que el coeficiente de textura cristalográfica para el TiN es siempre menor que para el ZrN, señalando que la energía de superficie es mayor en el ZrN que en el TiN y los cambios en la textura cristalográfica ocurren como resultado en el incremento en la cantidad de energía de deformación que está asociada con el incremento en el número de interfaces¹⁴.

En la figura 3.7(b), el coeficiente de textura para el TiN tiene un comportamiento muy similar al de su monocapa, en el caso del ZrN, la energía de deformación es relativamente comparable a la energía de superficie en las tres primeras descargas indicando que se tiene un efecto representativo en el incremento de las interfaces, luego, súbitamente el coeficiente de textura pasa de un valor de 0.48 a 0.74 señalando que el plano (200) se hace más intenso y posiblemente la causa se deba al incremento de la temperatura que se da entre descarga y descarga favoreciendo a una mayor contribución de la energía de superficie en la textura cristalográfica.

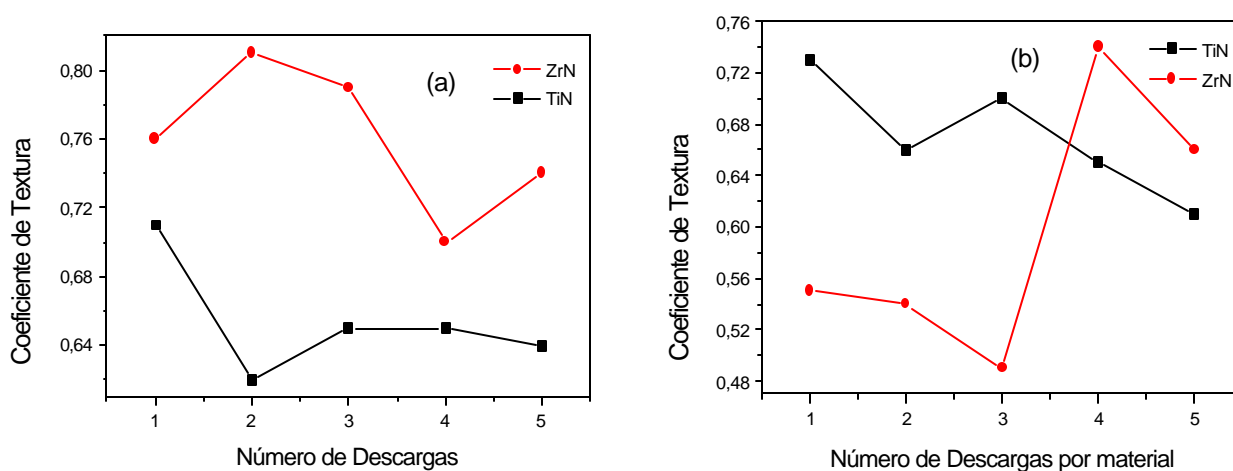


Figura 3.7 Coeficiente de textura cristalográfica del TiN y ZrN en el plano (200) como función del número de descargas en (a) monocapas y (b) bicapas.

3.2.3 Tamaño del Cristalito y Microtensiones

Dado que para nuestro caso el ensanchamiento de los picos de difracción llevan incluido tanto el efecto del tamaño del cristalito como de las microtensiones, se ha utilizado un método para separar las contribuciones. Este método utiliza el hecho de que el ensanchamiento que aporta las dos fuentes tienen diferente relación angular. Finalmente, el instrumento contribuye también al ensanchamiento cuyo valor fue determinado en este caso utilizando una muestra estándar de cuarzo y su correspondiente ajuste con parámetros fundamentales que permite el software (TOPAS R), se ha encontrado un valor de 0.03514° correspondiente al ensanchamiento instrumental. Entonces el ensanchamiento total β_t es descrito por la ecuación (3.4)²⁴:

$$\mathbf{b}_t^2 = \left[\frac{0.9\mathbf{I}}{D\cos\mathbf{q}} \right]^2 + [4\epsilon \tan \mathbf{q}]^2 + \mathbf{b}_0^2 \quad (3.4)$$

donde ϵ es la microtensión, β_0 es el ensanchamiento instrumental y D es el tamaño del cristalito promedio normal a la superficie⁶. Utilizando el ancho de la altura media de varios picos y sustituyéndolos en la ecuación (3.4), se calculó el tamaño promedio del cristalito y la microtensión para cada una de las películas crecidas. En la tabla 3.1 se muestran los resultados tanto para las monocapas como para las bicapas.

Tabla 3.1 Tamaño del cristalito promedio y la microtensión en función del número de descargas.

Nro. de descargas por material	Monocapa				Bicapas			
	TiN		ZrN		TiN		ZrN	
	D (nm)	ϵ	D (nm)	ϵ	D (nm)	ϵ	D (nm)	ϵ
1	12.5	0.00051	10.0	0.00383	16	0.00385	9.6	0.00031
2	12.6	0.00372	10.8	0.00385	9.4	0.00028	9.7	0.00400
3	13.2	0.00455	13.4	0.00665	11.7	0.00169	12.0	0.00502
4	11.4	0.00291	13.0	0.00832	11.6	0.00011	14.5	0.00679
5	11.6	0.00315	14.3	0.00537	16.6	0.00205	16.2	0.00821

Al observar los resultados presentados en la tabla 3.1, hay una variación en el tamaño del cristalito en función del número de descargas para el TiN, pero apoyándose en la figura 3.8, en la que las barras de error hacen concluir que el número de descargas no influyen de manera apreciable en el tamaño del cristalito tanto para la monocapa como para la bicapa. Para el caso del ZrN, el tamaño del cristalito tiene un desarrollo creciente tanto en el diseño de monocapas como en el de bicapas (figura 3.9).

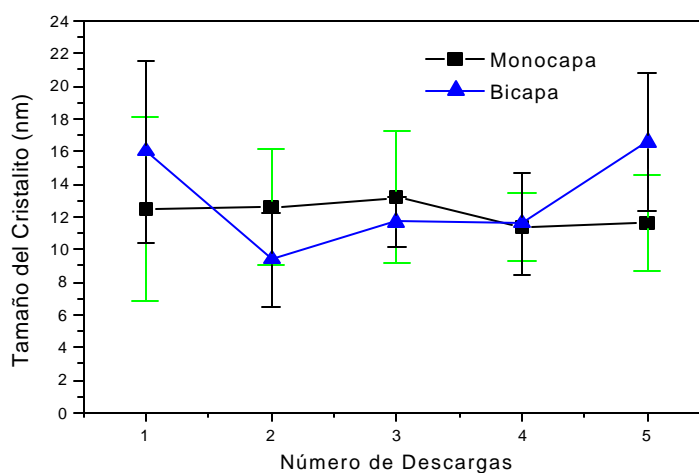


Figura 3.8 Evolución del Tamaño del Cristalito del TiN en monocapa y bicapa.

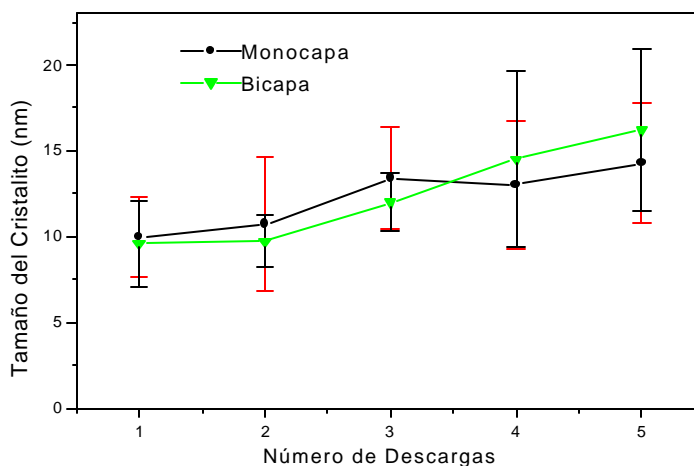


Figura 3.9 Evolución del Tamaño del cristalito del ZrN en la monocapa y bicapa

De la figura 3.10 se observa como para la primera descarga, la película de TiN en monocapa se encuentra en un estado de relajación mientras que cuando la película se

encuentra en bicapa, para la misma descarga, el valor de la microtensión es alto indicando la presencia de altas densidades de dislocaciones y/o defectos en la red²⁵.

Para las siguientes dos descargas en la monocapa, la microtensión se incrementa hasta la cuarta descarga para luego dar muestras que los defectos en la red o dislocaciones han disminuido. En la bicapa, el TiN para la segunda descarga presenta un estado de relajación, en las siguientes descargas su comportamiento se alterna, dando muestras de inestabilidad en la densidad de dislocaciones y/o defectos en la red. De la descarga dos en adelante su microtensión es menor que la de la monocapa sugiriendo que la deposición de otro material encima (ZrN) hace que el TiN se relaje favoreciendo la eliminación de defectos en la red.

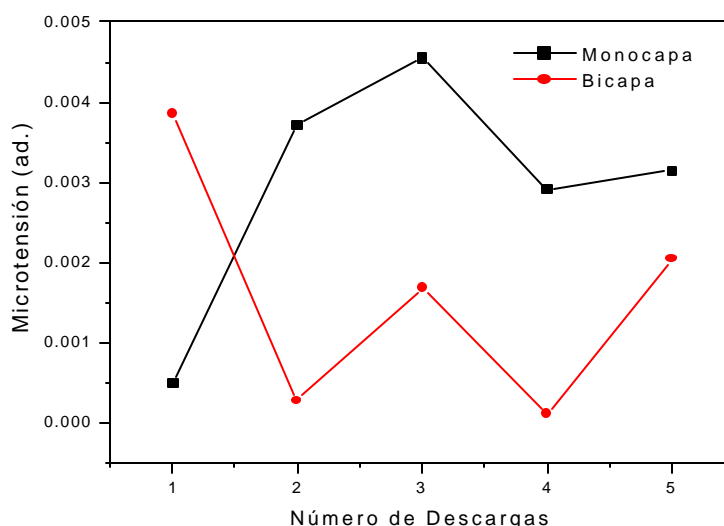


Figura 3.10 Desarrollo de la microtensión del TiN en la monocapa y bicapa

Para el ZrN, en monocapa, la microtensión comienza con valores altos y mantiene un comportamiento creciente a lo largo de las cuatro primeras descargas(figura 3.11), ya para la quinta descarga presenta una disminución en cerca del 35%. El ZrN presente en la bicapa se inicia en un estado de relajación en la primera descarga, para luego mostrar una acumulación de defectos en el cristalito por el comportamiento creciente de

la microtensión y posiblemente la causa sea por estar encima del TiN y no permita la forma de eliminar o disminuir las microtensiones.

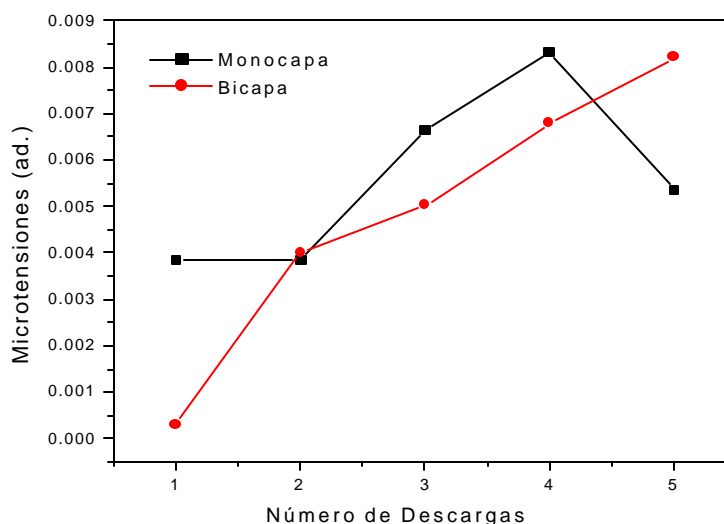


Figura 3.11 Desarrollo de la microtensión del ZrN en la monocapa y bicapa.

3.2.4 Estrés Residual

El estrés residual es inevitablemente encontrado en los recubrimientos durante el proceso de deposición. El control del estrés residual es un factor muy importante puesto que recubrimientos altamente estresados muestran una baja adhesión²⁶. En procesos de sputtering, el estrés residual es generado principalmente como un resultado del bombardeo y diferencia entre las propiedades térmicas y elásticas del recubrimiento y el sustrato. El estrés residual en recubrimientos duros afecta su adhesión, la microdureza y la resistencia al desgaste^{27, 28}. El estrés residual puede ser de naturaleza tensil o compresiva. Generalmente, en procesos de deposición en vacío, las películas crecidas a alta presión tienen estrés tensil el cuál puede ser anisotrópico. A bajas presiones, en técnicas de deposición por sputtering y plateado iónico, el bombardeo de partículas energéticas puede dar lugar a películas de alto estrés

compresivo debido a la implantación de átomos en la superficie^{29, 30}. Este efecto algunas veces es llamado *impacto atómico*. Estudios de películas depositadas con bombardeo simultáneo, muestra que la conversión de estrés tensivo a estrés compresivo depende mucho de la relación de las especies bombardeadas y las especies depositadas^{31, 32}. En procesamiento con plasma, el estrés residual de la película puede ser muy sensible al bias del sustrato y presión del gas³³ durante la deposición en un ambiente de plasma.

El estrés es determinado a través de medidas de deformación. En XRD, la deformación, es el espaciamiento d de una serie de planos: el estrés residual causa un cambio en el espaciamiento de los planos del cristal, reflejado en el desplazamiento del pico de difracción hacia un ángulo 2θ mayor o menor dependiendo de la naturaleza del estrés (compresivo o tensivo). La medida del desplazamiento del pico de difracción o del cambio del parámetro de red permite la medida del estrés residual, como es reportado por algunos investigadores^{34, 35}. Para el análisis de TiN, ZrN y otras películas delgadas también son reportados^{36,37}.

La ley de Bragg muestra que para pequeños desplazamientos de los ángulos de difracción el espaciamiento interplanar es grande. En la figura 3.12 se observa el cambio del espaciamiento interplanar para los planos (111) y (200) tanto de las monocapas de TiN y ZrN en las que toman valores mayores comparado con la distancia interplanar de dichos materiales libres de estrés³⁸ (aparece indicada con la línea continua), lo que indica la existencia de alto estrés compresivo en las películas depositas. Las líneas punteadas indican la distancia interplanar para la primera y la quinta descarga.

Se observa como para el TiN en el plano (111), a medida que aumenta el número de descargas, se presenta un desplazamiento del pico hacia valores menores de distancia interplanar, mientras que para el plano (200), se aprecia que el corrimiento se da para valores de distancia interplanar mayores. Esto indica que los planos orientados hacia la

dirección (111) muestra un comportamiento de relajación, mientras que para los planos en la dirección (200) presenta un estado estresado a medida que se dan más descargas. Este hecho posiblemente es debido a que la constante elástica en la dirección $\langle 111 \rangle$ es menor que en la dirección $\langle 200 \rangle$ ^{9, 39} y como consecuencia se vuelve a un estado de relajación cuando la orientación (111) comienza a aumentar.

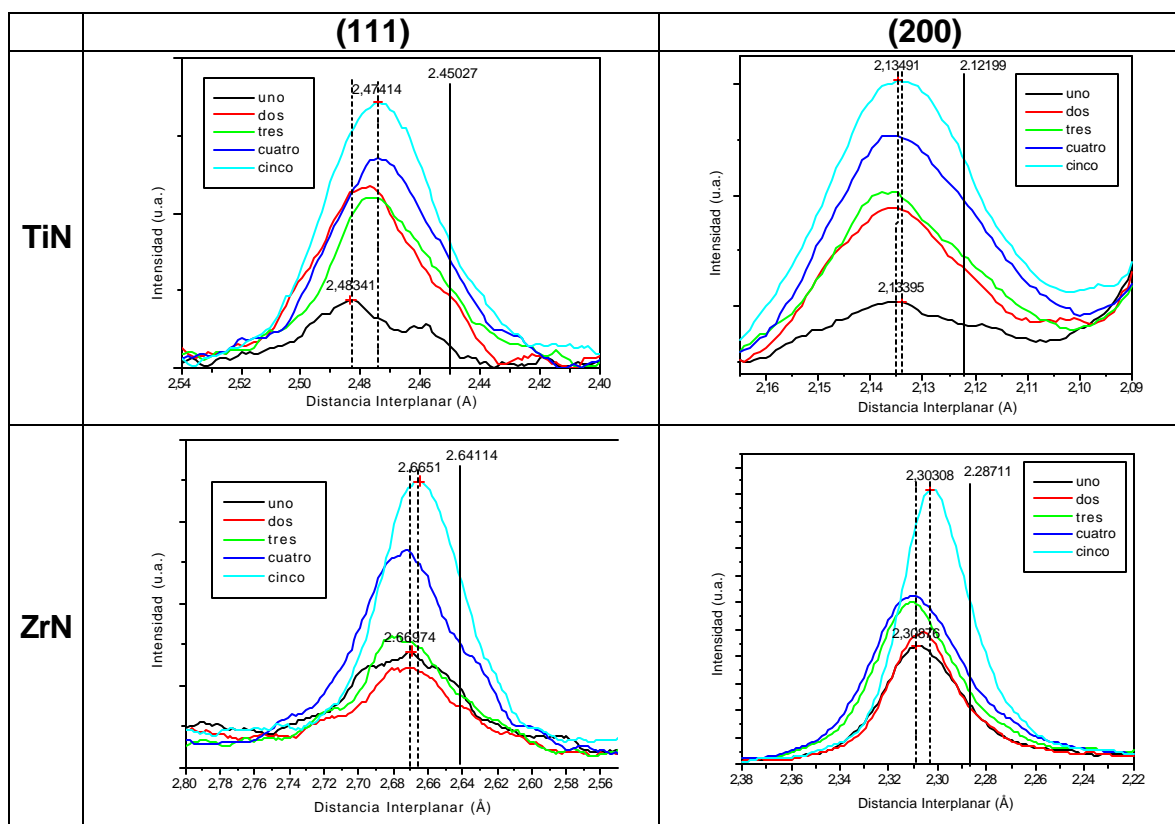


Figura 3.12 Evolución de la distancia interplanar en función del número de descargas de las monocapas TiN y ZrN.

El comportamiento de los planos (111) y (200) para el ZrN son muy similares, para las primeras cuatro descargas tienen un comportamiento de incremento del estrés y para la quinta descarga su distancia interplanar disminuye para ambos planos.

En la figura 3.13 se observa el comportamiento de la distancia interplanar para los mismos nitruros, pero en este caso se encuentran conformando una bicapa en la que el último material en depositar es el ZrN. Al igual como se presentó en las monocapas, en

las bicapas se encuentran en un estado de estrés compresivo al presentar la distancia interplanar mayor a la reportada para un material libre de estrés (línea continua).

Para el TiN, tanto en el plano (111) como el (200), en las primeras cuatro descargas muestra como se incrementa su estado de estrés compresivo, mientras que para la quinta descarga su distancia interplanar disminuye en comparación con los recubrimientos de descargas menores, este resultado sugiere que la descarga quinta es un valor crítico para encontrar el estado de relajación. La distancia interplanar en el ZrN para las dos orientaciones presentó un comportamiento creciente, indicando que a medida que se aumenta el número de descargas, el recubrimiento se va a encontrar en un estado de estrés compresivo creciente.

La diferencia de las variaciones del desplazamiento interplanar del TiN y ZrN tanto para la monocapa como para la bicapa se puede pensar que es resultado del efecto del mecanismo de golpeteo atómico. El bombardeo de iones o átomos golpean a los átomos profundos dentro de la superficie de la película crecida en las que quedan atrapados. El volumen adicional asociado a la contracción de la capa conduce a una expansión de la película afuera del sustrato, pero la película no está libre de expandirse y los átomos atrapados causan un estrés compresivo. Sin embargo, el bombardeo energético de iones en la superficie de la película transferirá energía a los átomos de la película, el cual incrementa la movilidad de los átomos y forma puntos térmicos locales.

En el rango de los puntos térmicos, la tensión puede ser liberada por el ajuste de la posición de átomos el cual genera una disminución del estrés compresivo. El estrés total de las películas es el resultado de la competición entre generación de estrés y relajación de estrés. El incremento de la movilidad de los átomos y el cambio de la orientación cristalográfica son las principales razones para la disminución del estrés en la películas. El aumento en el estrés y la dureza es debido al incremento en la transferencia de momento resultando en la densificación de la película⁴⁰.

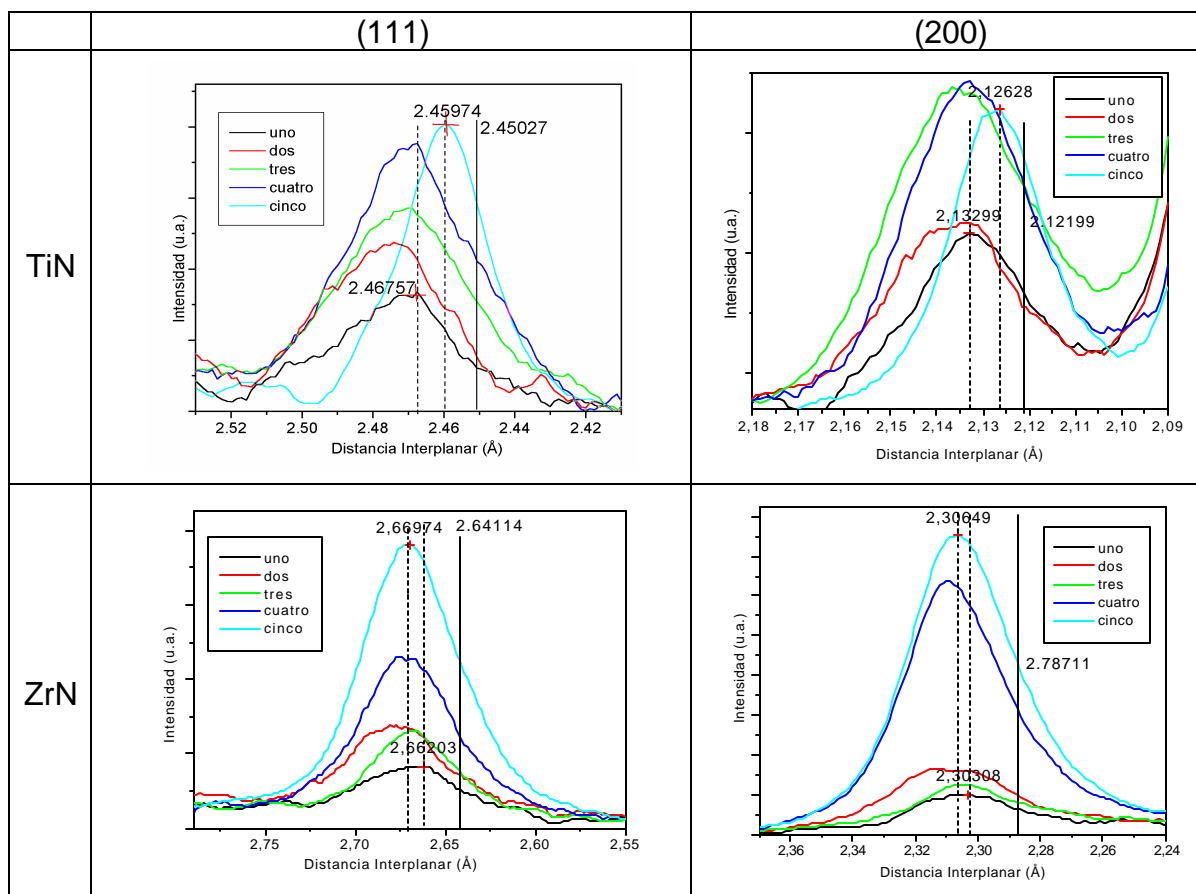


Figura 3.13 Evolución de la distancia interplanar en función del número de descargas para la bicapa TiN/ZrN.

3.3 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DE BARRIDO POR SONDA (SPM)

La morfología de los recubrimientos se analizó con uno de los modos del microscopio de barrido por sonda, el microscopio de fuerza atómica, se obtuvieron datos de tamaño de grano y rugosidad raíz cuadrática media (rms) para las monocapas de TiN y ZrN en función del número de descargas de uno a cinco. Los datos de rugosidad rms se obtuvieron en un área de 5 micras cuadradas en cinco puntos diferentes de la muestra calculándose un valor promedio. Los datos aparecen reportados en la Tabla 3.2. Se observa como el tamaño de grano y la rugosidad rms aumenta en función del número de descargas para ambos materiales.

Tabla 3.2 Comportamiento del tamaño de grano y rugosidad rms para el TiN y ZrN

Número de Descargas	TiN		ZrN	
	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad rms (nm)	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad rms (nm)
1	48.5 ± 5.9	12.1 ± 1.3	47.2 ± 3.3	11.3 ± 2.7
2	48.8 ± 5.9	17.8 ± 4.8	47.7 ± 2.3	11.8 ± 1.1
3	45.6 ± 3.1	18.9 ± 2.6	61.2 ± 3.8	12.5 ± 4.5
4	61.1 ± 2.2	22.5 ± 2.6	68.3 ± 3.8	13.6 ± 1.0
5	82.7 ± 7.9	28.0 ± 4.5	80.7 ± 9.4	13.6 ± 1.9

Un resultado interesante es que la rugosidad del ZrN se mantiene menor en comparación al TiN tal como se puede observar en la figura 3.14, y además el valor de la rugosidad del ZrN se mantiene relativamente constante.

Los tamaños de los granos de ambos cerámicos son relativamente similares a lo largo de las primeras cinco descargas, para la primera descarga 48.5 nm y 47.2 nm, y para la quinta descarga es 82.7 nm y 80.7 nm para el TiN y ZrN respectivamente.

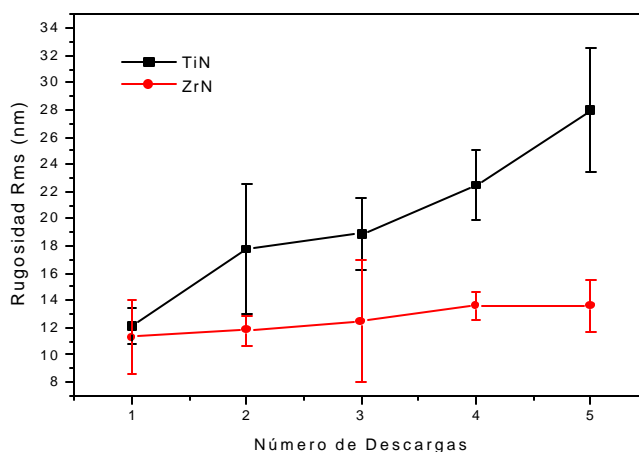
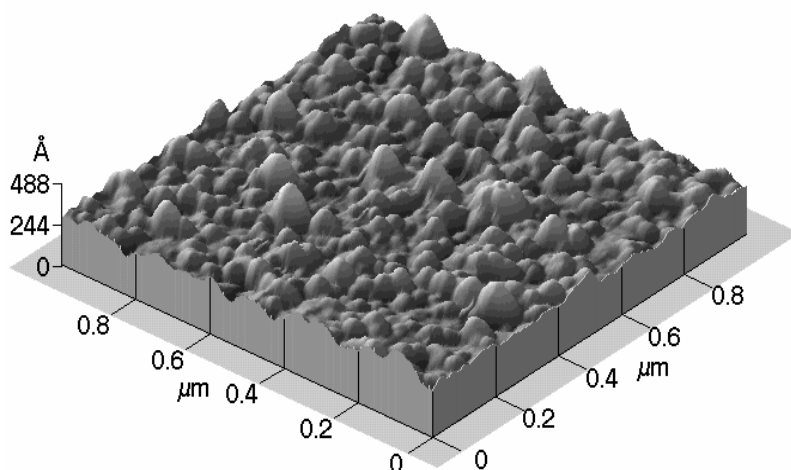


Figura 3.14 Evolución de la rugosidad raíz cuadrática media (rms) en función del número de descargas del TiN y ZrN.

La naturaleza granular de los dos tipos de recubrimientos es visible en las imágenes AFM de la figura 3.15. La rugosidad es principalmente determinada por la calidad de la superficie de un solo grano; para áreas grandes de barrido las amplias diferencias entre granos adyacentes influyen más y son la causa del incremento de la rugosidad rms.

(a)



(b)

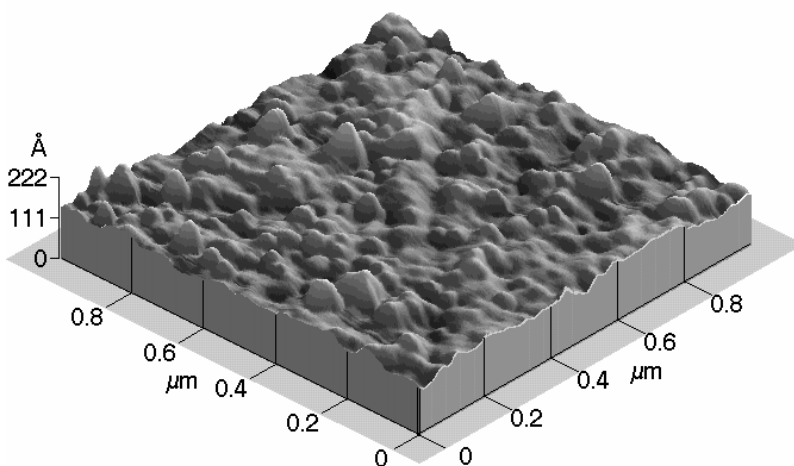


Figura 3.15 Imágenes AFM de $1\ \mu\text{m}^2$ de las monocapas a cuatro descargas del (a) TiN y (b) ZrN.

Se observa claramente en las imágenes AFM como hay un mayor detalle morfológico en la película de TiN que la del ZrN justificando el porque la diferencia en los valores de rugosidad. En la imagen del escalón de la película de TiN de la figura 3.16, muestra como el crecimiento de las películas es de estructura de granos columnares, típico crecimiento de los recubrimientos que tienen baja energía de bombardeo iónico y limitadas condiciones de movilidad de los adatomos⁴¹. El diámetro de las columnas

(tamaño de los granos) crecen a medida que aumenta el número de las descargas. Y esto puede ser explicado considerando los tres estados en los que se desarrolla la textura de las películas crecidas por PVD: nucleación, crecimiento competitivo y crecimiento estable. El tamaño de los granos crece debido entonces a la migración de adátomos entre granos vecinos, de forma que los granos con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los granos vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los granos hace que en las proximidades de la superficie tengan una forma de “V”, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo lo anterior revela que la estructura de las películas que se están creciendo pertenecen a la estructura de Zona de Transición (Zona T), de acuerdo con la clasificación de zonas propuesta por Thornton⁴².

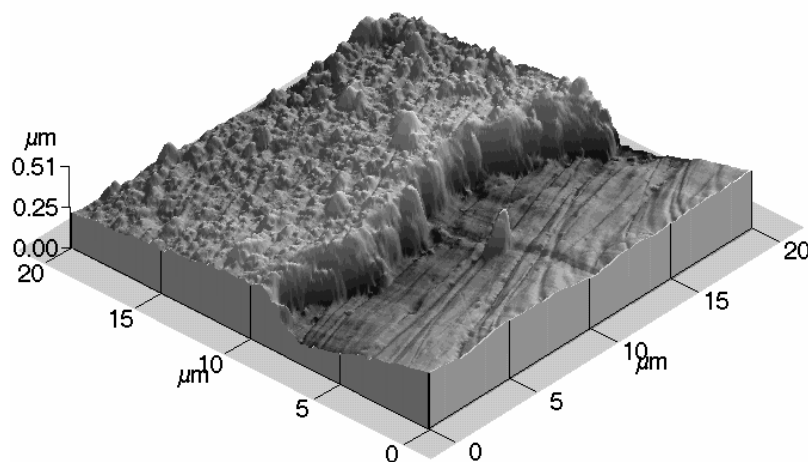


Figura 3.16 Imagen AFM de $20\ \mu\text{m}^2$ del escalón de la película de TiN.

La frontera de los granos se distingue con mayor facilidad en una estructura columnar que en una estructura fibrosa, indicando que la película de TiN crece con una alta movilidad de los adátomos, donde el primer efecto es la densificación del recubrimiento en el cual la porosidad intergranular es eliminada durante la deposición⁴³. Este modo de nucleación es comúnmente observado para el crecimiento del TiN en sustratos de acero inoxidable debido a la falta de carburos y a la gran diferencia que hay entre el parámetro de red del TiN y el sustrato⁴⁴.

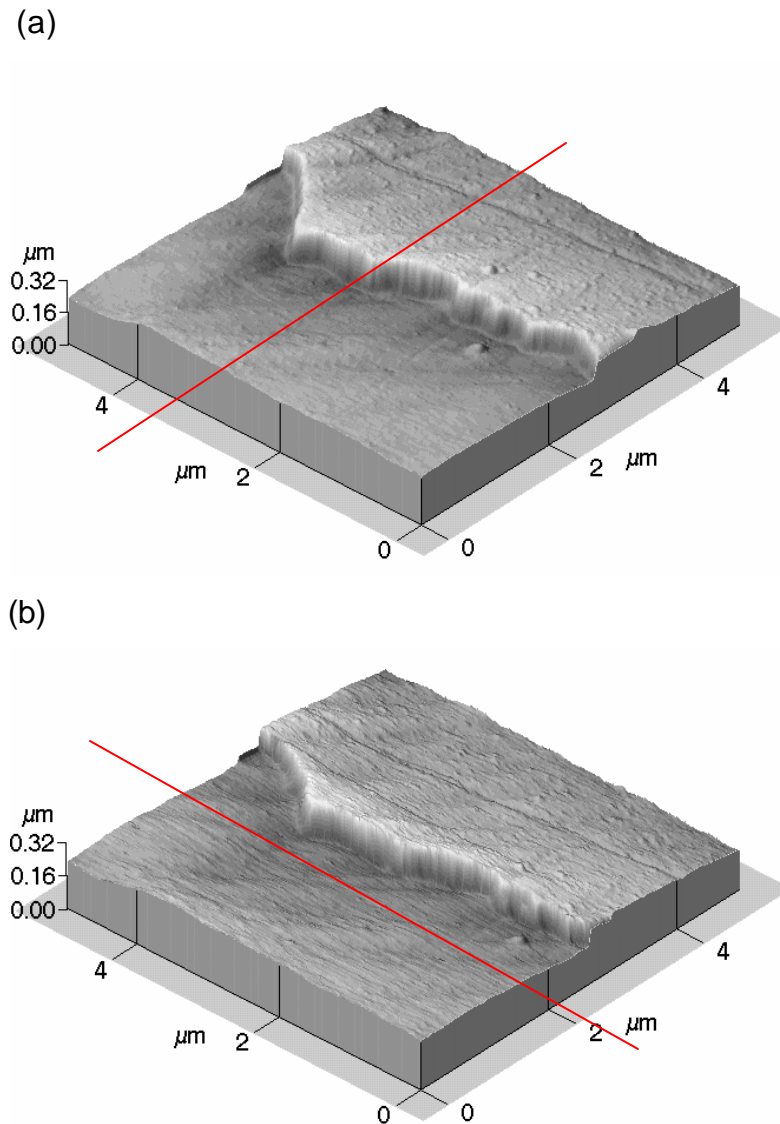


Figura 3.17 Imágenes AFM de $5 \mu\text{m}^2$ del escalón de la película de ZrN obtenidas en la dirección de barrido (a) perpendicular al escalón y (b) paralela al escalón.

El recubrimiento de ZrN exhibe una película más densa comparada con el TiN según las figuras 3.17(a) y 3.17(b) y los resultados de XRD. La razón de que la estructura sea más compacta es el incremento de la movilidad de los adátomos en la superficie debido a la transferencia de momento de energía, pues, para el caso del ZrN el potencial de descarga es mayor (340 V) que para el TiN (320 V). Adicionalmente, el incremento de la densidad de microdefectos debido al bombardeo iónico resulta en más sitios de nucleación en la superficie causando un refinamiento del grano⁴⁵. Se obtienen dos

imágenes en direcciones de barrido perpendicular y paralela al escalón, como lo indican las líneas rojas, con el fin de descartar de que los detalles que se observan en el escalón no sean artificiales sino característico del recubrimiento.

Los resultados de tamaño de grano y rugosidad raíz cuadrática media (rms) para la bicapa TiN/ZrN aparecen reportados en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Comportamiento del tamaño de grano y rugosidad rms para la bicapa TiN/ZrN

Número de Descargas	TiN/ZrN	
	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad rms (nm)
2	63.8 ± 2.6	8.4 ± 2.5
4	63.1 ± 1.1	7.2 ± 2.1
6	63.2 ± 3.1	15.7 ± 4.3
8	68.6 ± 5.7	21.0 ± 0.7
10	71.3 ± 2.0	21.2 ± 3.3

Se muestra en los resultados de rugosidad como para el caso de 2 y 4 descargas del TiN y ZrN es mayor que para la bicapa en ese mismo número de descargas, inclusive para 5 descargas el TiN registra un dato de mayor rugosidad que el de 6, 8 y 10 descargas para la bicapa. En general, el tamaño de grano crece en menor proporción que en las monocapas, mientras que la rugosidad de la bicapa lo hace en mayor proporción comparándolo con el ZrN y en menor proporción con el TiN. En la figura 3.18 se observa la imagen AFM de la bicapa. El resultado de rugosidad es de esperarse porque en el diseño de la bicapa, el último material a depositar es el ZrN que se caracteriza por tener una menor rugosidad que el TiN según los resultados reportados en la tabla 3.2.

El crecimiento de los recubrimientos en cuanto al espesor (medida que se realizó con el AFM) en función del número de descargas no tiene un comportamiento lineal como se puede observar en la tabla 3.4, para una descarga, el espesor de las monocapas TiN y ZrN son $0.1 \pm 0.002 \mu\text{m}$ y $0.146 \pm 0.013 \mu\text{m}$ respectivamente, y para cuatro descargas $0.218 \pm 0.011 \mu\text{m}$ y $0.306 \pm 0.011 \mu\text{m}$ para TiN y ZrN respectivamente, lo que sugiere que

hay un fenómeno de re-sputtering al momento de la deposición y éste fenómeno se da en mayor intensidad cuando el número de descargas se incrementa.

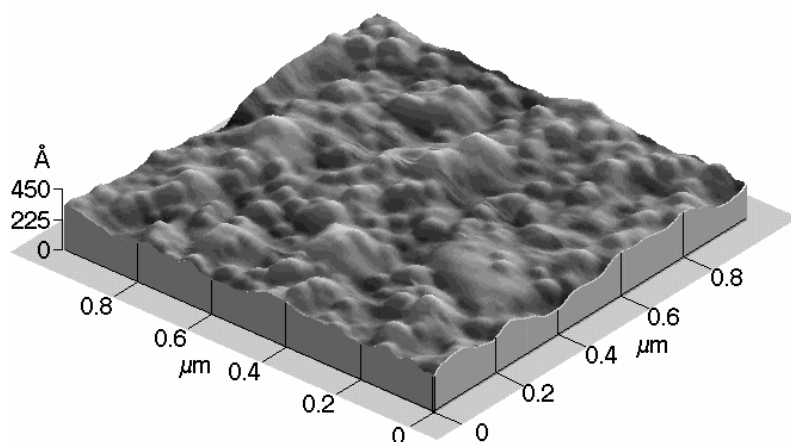


Figura 3.18 Imagen AFM de $1\ \mu\text{m}^2$ de la película TiN/ZrN de cuatro descargas

Tabla 3.4 Espesor de los recubrimientos en función de las monocapas y bicapas

Número de descargas por material	Monocapa		Bicapa	
	TiN (μm)	ZrN (μm)	TiN (μm)	ZrN (μm)
1	0.1 ± 0.002	0.146 ± 0.013	-	-
4	0.218 ± 0.011	0.306 ± 0.011	-	-
5	0.34 ± 0.014	-	0.315 ± 0.021	0.413 ± 0.027

Por medio de la microscopia de fuerza lateral (LFM) se caracterizó cualitativamente los recubrimientos en cuanto al coeficiente de fricción, dependiendo de la dirección del barrido y del contraste en la escala de grises se puede inferir acerca de cual de las regiones tiene mayor o menor coeficiente de fricción. Se analizaron tres recubrimientos, monocapas de TiN y ZrN, y una bicapa de TiN/ZrN. En las monocapas se estudio una región donde se obtenía una imagen que involucrara tanto el sustrato como la película y así tener un punto de referencia. En el caso de la bicapa, se tomo una región donde se involucraran los dos nitruros.

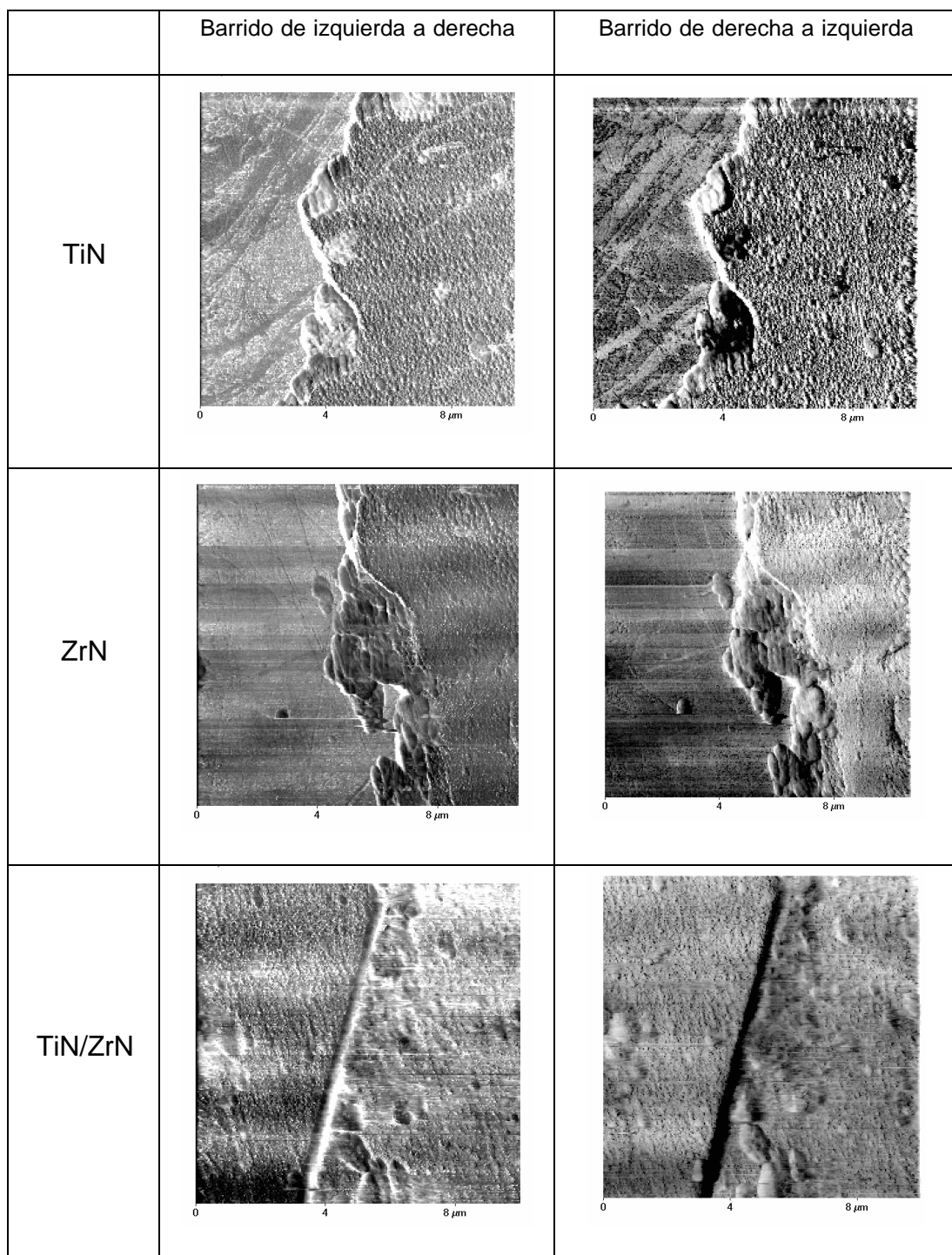


Figura 3.19 Imágenes LFM con barridos de izquierda a derecha y derecha a izquierda

Las imágenes que se obtuvieron (figura 3.19) fueron en barridos de izquierda a derecha y de derecha a izquierda con el fin de verificar que los resultados de microscopia de fuerza lateral (LFM) fuesen los correctos en la obtención de la imagen. Las imágenes se obtuvieron con una sonda ultralever de nitruro de silicio, una velocidad de barrido de 1 Hz y un set point de 20 nNw. La zona oscura en la imagen del barrido de izquierda a derecha debe cambiar a un color claro en la imagen del barrido de derecha a izquierda lo que indicaría que dicha zona presenta un menor coeficiente de fricción que la otra zona de la imagen⁴⁶. Se observa para el caso del TiN como la escala de grises se mantiene tanto en el sustrato como en la misma película para ambos barridos lo que indica que el coeficiente de fricción de ambos materiales es similar. Mientras que para el caso del ZrN se observa como para el barrido de izquierda a derecha, la región más oscura es la película y caso contrario sucede con el barrido de derecha a izquierda, lo que indica que el coeficiente de fricción del ZrN es menor que el del sustrato. Realizando el mismo análisis para la bicapa, se puede concluir que el coeficiente de fricción del ZrN es menor que el coeficiente de fricción del TiN lo cual coincide con la literatura⁴⁷.

3.4 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

Por medio de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se pudo hacer un análisis elemental de las películas TiN, ZrN y TiN/ZrN, en todas ellas se pudo identificar los elementos del material del recubrimiento y los principales componentes presentes en el sustrato de acero inoxidable que son el Fe, Cr y Ni. En la figura 3.20 muestra el espectro de energías de rayos X emitidos cuando un haz de electrones de 30 keV incide sobre la película crecida sobre acero inoxidable, en ella se identificó el pico de nitrógeno y titanio para una muestra de cuatro descargas, en la que el pico del elemento de titanio corresponde a la transición $K\alpha$. Para el caso del nitruro de zirconio correspondiente a cuatro descargas, la figura 3.21, muestra la presencia del nitrógeno y zirconio, este último se encuentra en la transición $L\alpha$. El pico de zirconio

comparativamente es mayor que el de titanio, esto porque el zirconio tiene un peso atómico mayor que el titanio ($Z(\text{Ti}) = 22$, $Z(\text{Zr}) = 40$). Para el caso del nitrógeno, su intensidad es baja por ser un elemento muy liviano ($Z(\text{N}) = 7$). y además por su baja concentración en el recubrimiento tal como lo muestra los resultados reportados en la sección 4.3.

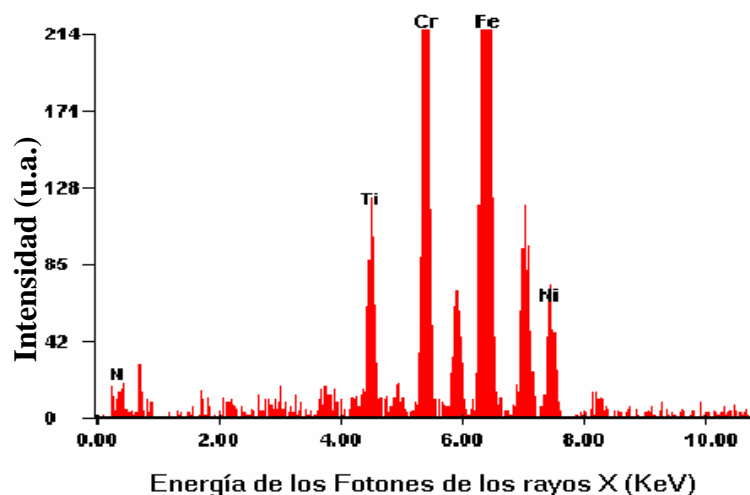


Figura 3.20 Espectro EDX del TiN

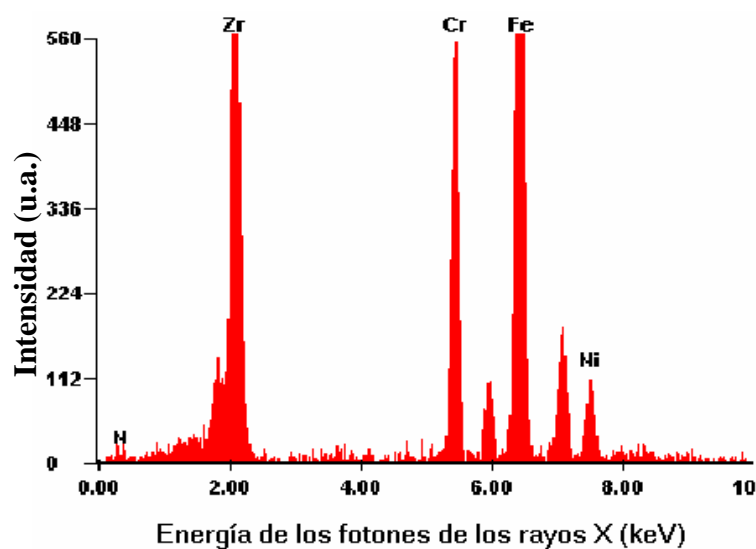


Figura 3.21 Espectro EDX del ZrN

El espectro EDX (figura 3.22) para la bicapa muestra la presencia de los elementos de nitrógeno, zirconio y titanio para la película de cuatro descargas (dos descargas por material).

Cuando el haz de electrones de alta energía incide sobre la superficie de la muestra, generando distintos procesos de interacción con los átomos de la misma, originá la dispersión del haz dentro de un volumen que tiene aproximadamente la forma de una “gota”, en su parte final corresponde a la radiación X que es la que da la información de los espectros EDS. El volumen de la radiación X tiene una mayor interacción con la capa de TiN que con la capa de ZrN, debido a que el TiN fue el primer material en depositar y por lo tanto está en la parte interna del recubrimiento. Y es por esto que el pico de titanio aparece un poco más intenso que el del zirconio a pesar de ser menos pesado. El comportamiento del contenido de nitrógeno en el recubrimiento se mantiene bajo igual que en el caso de las monocapas.

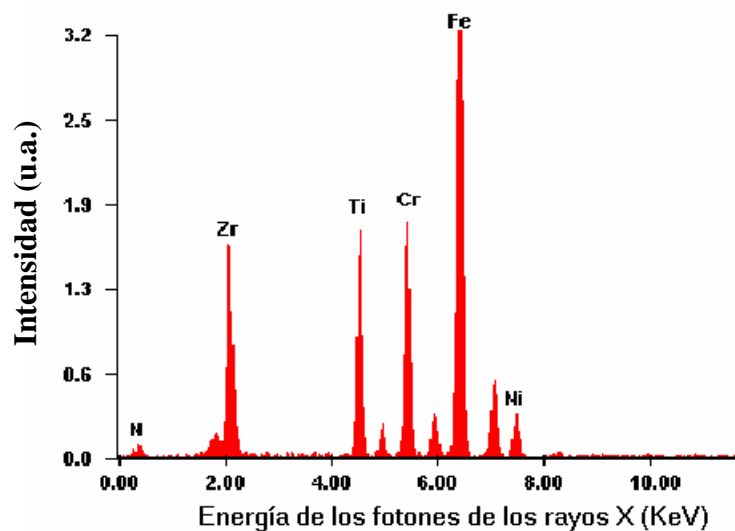


Figura 3.22 Espectro EDX de la bicapa TiN/ZrN

3.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se analizaron los resultados de las técnicas de caracterización XRD, SPM y EDS, aplicadas a las monocapas TiN, ZrN y bicapa TiN/ZrN, y las principales conclusiones fueron:

- Por medio del XRD se pudo identificar que el plano de mayor intensidad tanto para el TiN como para el ZrN es el (200), y este se mantiene al aumentar el número de descargas, igual comportamiento se da cuando ambos nitruros están presentes en la bicapa. Esto porque la energía de superficie se mantiene como dominante sobre la energía de deformación.
- La variación del parámetro de red de ambos nitruros, en la monocapa y en la bicapa, sugiere que hay una sustitución continuada de átomos de Ti, Zr o N, según sea el caso, entre descarga y descarga.
- El coeficiente de textura en las monocapas del TiN es menor que el de ZrN en las cinco descargas y su comportamiento es descendente al incrementar las descargas para ambos nitruros. Debido a la competición que se da entre las energías de superficie y deformación. Para la bicapa, en las primeras tres descargas, el coeficiente de textura del TiN es mayor que el de ZrN y para las descargas cuatro y cinco, la situación se invierte.
- La evolución del tamaño del cristalito del ZrN es creciente tanto en la monocapa como en la bicapa, mientras que para el TiN su comportamiento es relativamente constante en la monocapa y en la bicapa. La diferencia en la evolución del cristalito en ambos materiales posiblemente sea debido a una mayor incorporación de átomos de nitrógeno en la celda del ZrN que en la celda de TiN.
- La microtensión del TiN, cuando está en monocapa de la descarga dos a la cinco es menor que cuando se encuentra en la bicapa, mientras que para el caso del ZrN su respuesta frente a las microtensiones hace sugerir que es indiferente si se encuentra en monocapas o bicapas. Hay una disminución de defectos y/o

dislocaciones cuando el material se le deposita otro material como sucede con el TiN.

- Las películas tanto en monocapas como bicapas se encuentran en un estado de estrés compresivo, por efecto del golpeteo atómico que se da en el proceso de deposición, según el estudio de los corrimientos de los picos de difracción.
- En cuanto a su morfología estudiada por AFM, el aumento del tamaño del grano al incrementar las descargas, demuestra que hay un crecimiento competitivo de los granos formando una estructura columnar, donde cada columna tiene la forma de “V” y además el domo de la columna es el grano, esto correspondería a la Zona T propuesta por el modelo de Thornton. Este análisis se cumple para las monocapas y bicapas.
- El hecho de que el ZrN tenga una rugosidad menor, su estructura sea más compacta y su coeficiente de fricción sea menor que del TiN indica que hay una mayor movilidad de los adátomos en la superficie debido a la transferencia de momento de energía.
- El incremento de la rugosidad de la bicapa fue menor comparada con el TiN y mayor comparada con el ZrN.

Referencias

-
- ¹ A.J. Jehn, M.E. Baumgarther, Surf. Coat. Technol. 54 – 55 (1992) 108-114.
 - ² A. Persson, I. Bergström, C. Burman, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 42-47.
 - ³ L. Swadzba, B. Formanek, H.M. Gabriel, P. Liberski, P. Podolski, Surf. Coat. Technol. 62 (1993) 42-47.
 - ⁴ K.-D. Bouzakis, N. Vidakis, A. Lonton, S. Mitsi, K. David, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 489-496.
 - ⁵ B.C. Oberländer, M. Frank, P. Cambell et al., Thin Solid Films 241 (1990) 222.
 - ⁶ J. Laimer, H. Stori, P. Rodhammer, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (5) (1989) 2952-2959.
 - ⁷ J.E. Greene, J. E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D. B. Bergstrom, Appl. Phys. Lett. 67 (20) (1995) 2928-2930.
 - ⁸ Y. H. Cheng, B.K. Tay and S. P. Lau, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (4) (2002) 1327-1331.
 - ⁹ J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo y N. Croitoru. Thin Solid Films 197, 129 (1991).
 - ¹⁰ U. C. Oh y J.H. Je, J. Appl. Phys. 74, 1692 (1993).
 - ¹¹ U. C. Oh, J.H. Je y J. Y. Lee, J. Mater. Res. 10, 634 (1995).
 - ¹² D. S. Rickerby, A. M. Jones, y B. A. Bellamy, Surf. Coat. Technol. 37, 4375 (1989).
 - ¹³ A. J. Perry y M. Jangner, Thin Solid Films, 171, 197 (1989).

-
- ¹⁴ H. Windischmann, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 2431 (1991).
- ¹⁵ P. Siemroth, T. Schülke, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 106-113.
- ¹⁶ P. J. Martín, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Coatings From The Vacuum Arc. Noyes 1995.
- ¹⁷ G. E. Dieter, in Mechanical Metallurgy, edited by G. E. Dieter (McGraw-Hill, New York, 1986), pp. 54-61.
- ¹⁸ L.A. García, Tesis Caracterización Eléctrica de un sistema de Deposición de Películas Delgadas. Universidad Nacional de Colombia, 2001.
- ¹⁹ I. Grimberg, V.N. Zhitomirsky, R. L. Boxman, S. Goldsmith, Surf. Coat. Technol. 108-109 (1998) 154.
- ²⁰ 2000 JCDPS- International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v 2.1.
- ²¹ F. Lévy, P. Hones, P.E. Schmid, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 284-290.
- ²² D.E. Wolfe, J. Singh, Journal of Materials Science, 34 (1999) 2997-3006.
- ²³ Douglas E. Wolfe, Jogender Singh, Krishnan Narasimhan, Surf. Coat. Technol. 160 (2002) 206-218.
- ²⁴ www.h-and-m-analytical.com/particle.htm.
- ²⁵ L. Lu, L.B. Wang, B.Z. Ding, K. Lu, Materials Science and Engineering A286 (2000) 125-129.
- ²⁶ S.J. Bull, Diamond Relat. Mater. 4 (1995) 827-836.
- ²⁷ P. L. Crouse, Diamond Relat. Mater. 2(1993)885-889.
- ²⁸ A. Grill, V. Patel, Diamond Relat. Mater. 2(1993)1519-1524.
- ²⁹ Blachman, A.G. J. Vac. Sci. Tech., 10:299 (1973).
- ³⁰ J. A. Thornton, J. Tabcock, and D.W. Hoffman, Thin Solid Films, 64:111 (1979).
- ³¹ D.W. Hoffman and M.R. Gaertner, J. Vac. Sci. Tech., 17:425 (1980).
- ³² D. R. Brighton and G.K. Hubler, Nucl. Instrum. Method Phys. Re., B28:527(1987).
- ³³ R. E. Cuthrell, D. M. Mattox, C. R. Peeples, P.L. Dreike and K.P. Lamppa, J. Vac. Sci. Tech., A6:2914 (1988).
- ³⁴ V. Valvoda, R. Kuzel, R. Cerny et al., Thin Solid Films 193/194 (1990) 401-408.
- ³⁵ A.J. Perry, V. Valvoda, D. Rafaja, Thin Solid Films 214 (1992) 167-174.
- ³⁶ D.S. Rickerby, S.J. Bull, A. M. Jones, F.L. Cullen, B.A. Bellamy, Surf. Coat. Technol. 39-40 (1989) 397-408.
- ³⁷ K. Fischer, H. Oettel, Mater. Sci. Forum 228-231 (1996) 301-306.
- ³⁸ Base de datos International Center for Diffraction Data
- ³⁹ J.H. Je, D.Y. Noh, H.K. Kim, K.S. Liang, J. Appl. Phys. 81 (9) (1997) 6126.
- ⁴⁰ B.K. Tay, X. Shi, H.S. Yang, H.S. Tan, Surf. Coat. Technol. 111 (1999) 229-233.
- ⁴¹ A.J. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 3059 (1986).
- ⁴² A.J. Thornton, Annual Review Materials Science 7, 239 (1977).
- ⁴³ L. Hultman, G. Hakansson, U. Wahlstrom, J.-E. Sundgren, I. Petrov, F. Adibi, J. E. Greene, Thin Solid Films 205, 153 (1991).
- ⁴⁴ M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. -E. Sundgren and U. Helmersson, Thin Solid Films 122, 115 (1984).
- ⁴⁵ D. M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol. A7 (3) (1989) 1105-1114.
- ⁴⁶ Manual del SPM AUTOPROBE CP.
- ⁴⁷ Roberto Hübler, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 175-177 (2001) 630-636.

RESULTADO Y DISCUSIÓN DE LAS MULTICAPAS TiN/ZrN/TiN/ZrN

4.1 INTRODUCCIÓN

Hoy en día los recubrimientos de películas delgadas duras fallan como resultado de la excesiva carga química o mecánica o combinación de ambas. En muchos casos, su vida útil es gobernada por la fragmentación debido a la baja dureza. El mejoramiento del desempeño tribológico puede lograrse así por ejemplo incrementando la resistencia a la fractura del recubrimiento mientras se mantiene su dureza o viceversa.

Una posible aproximación consiste en reemplazar de los recubrimientos de monocapas por multicapas. Cada recubrimiento es obtenido por la deposición alternada de dos o más materiales que se diferencian mecánica y/o químicamente. La estructura de la multicapa actuará como un inhibidor a la ruptura y de este modo se incrementa la resistencia del recubrimiento a la fractura. Este efecto puede ser el resultado de diferentes mecanismos tales como la deflexión de la ruptura debido a las interfaces débiles¹, protección a una ruptura puntual por deformación plástica en combinación con interfaces fuertes^{2, 3}, una favorable distribución del estrés residual⁴, desviación de la ruptura debido a las amplias diferencias en la rigidez cohesiva entre las capas adyacentes⁵ y diferencias en las propiedades elásticas y/o morfológicas entre las capas adyacentes⁶. Además, las propiedades de la superficie pueden ser mejoradas por la deposición de capas que separadamente tienen diferentes tipos de efectos en la

superficie, tales como protección a la corrosión y al desgaste, aislamiento térmico, conductividad eléctrica, barrera de difusión y adhesión al sustrato.

En varias investigaciones se ha mostrado que los recubrimientos de multicapas cerámicas pueden exhibir una mejor resistencia a la fractura comparada con las monocapas de recubrimientos cerámicos^{6, 7, 8}. Además, los recubrimientos de multicapas han mostrado que poseen alta dureza^{3, 9, 10}.

Debido a las múltiples interfaces, las propiedades físicas y mecánicas de las estructuras de las multicapas son fuertemente determinadas por éstas y son muy sensibles a los métodos de preparación y condiciones de crecimiento¹¹. Las propiedades estructurales las cuales son de particular importancia incluye la rugosidad de la interfase, interdifusión, nanoestructura, orientación de cada capa individual y coherencia cristalina interfacial.

En este capítulo se mostrará los resultados de la caracterización de las películas de multicapas TiN/ZrN/TiN/ZrN crecidas variando el número de descargas a nivel estructural y morfológico.

4.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Por medio de la difracción de rayos X (XRD) se pudo identificar la estructura y las diferentes fases presentes en las multicapas. En la figura 4.1 se presenta la evolución de los espectros con respecto al número de descargas. En ella se puede observar como las orientaciones (200) y (111) se mantienen como las de mayor intensidad tanto para el nitrato de zirconio como para el nitrato de titanio. Para la película en sí la orientación más intensa se da para el ZrN en el plano (200). Es de suponer que se dé este resultado por el hecho de que el último material que se encuentra encima de la multicapa es el ZrN. Se presenta la orientación (200) por consideraciones

termodinámicas, ya mencionadas en la sección anterior, que se cumplen también para este diseño de multicapas.

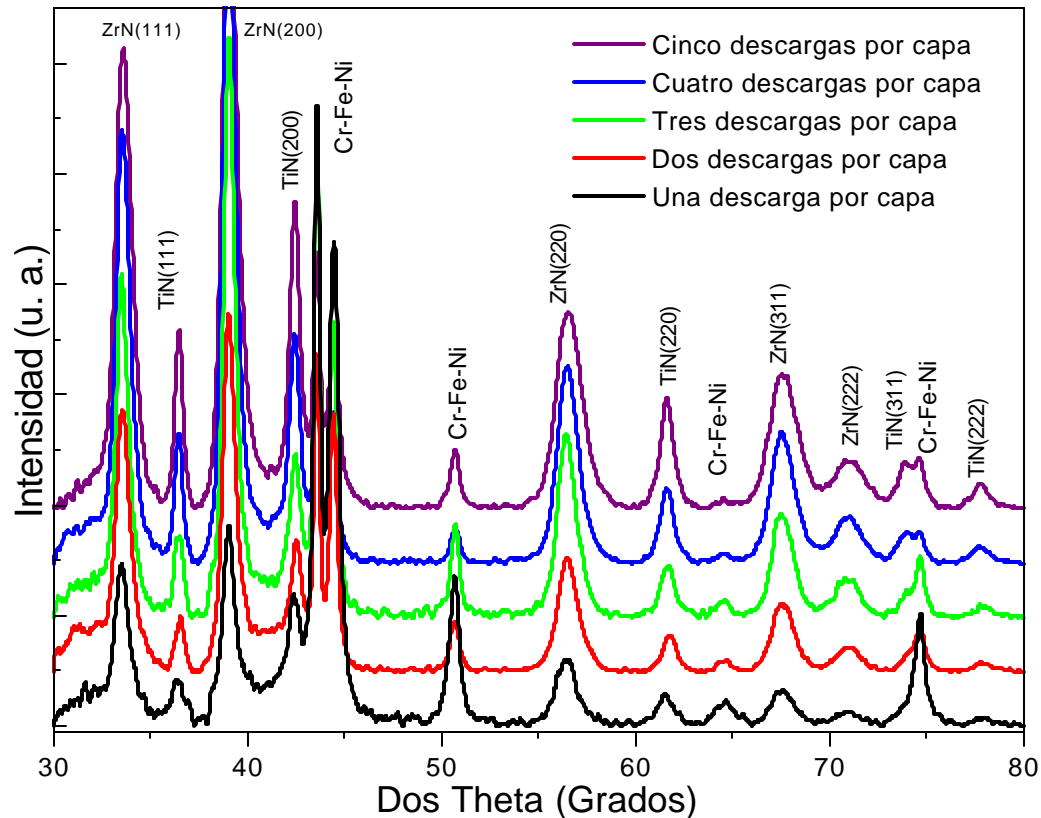


Figura 4.1 Espectro XRD del TiN/ZrN/TiN/ZrN para los diferentes números de descargas por capa

4.2.1 Parámetro de Red

Se da el mismo comportamiento del parámetro de red en las multicapas tal como se presentó en las monocapas y bicapas. El parámetro de red cambia de acuerdo al número de descargas tal como se observa en las curvas de la figura 4.2 obtenidas por XRD. Para el caso del TiN, en las primeras tres descargas en la multicapa, su parámetro de red es menor que su valor estequiométrico de 4.244 Å. La evolución del parámetro de red del ZrN oscila entre su valor estequiométrico de 4.577 Å (las líneas punteadas en la figura indican el parámetro de red estequiométrico), indicando que hay

vacancias de nitrógeno en la primera descarga, en la siguiente descarga se llenan dichas vacancias, para luego volver a generar las vacancias, lo mismo sucede con la generación y eliminación de sitios intersticiales.

Otras de las explicaciones posibles adicionales a las que se dio en el caso de las monocapas y bicapas para aclarar la variación del parámetro de red, son debido al estrés térmico, anisotropía elástica, selectividad de crecimiento de defectos en la red y selectividad de atrapamiento de átomos intersticiales¹².

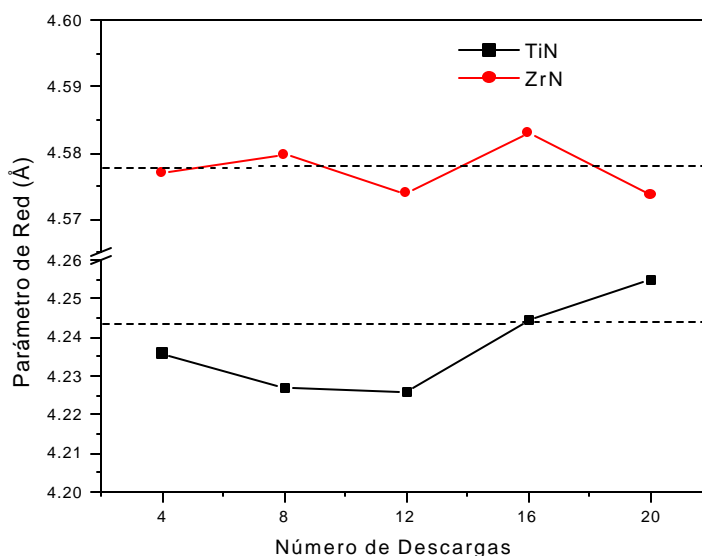


Figura 4.2 Evolución del parámetro de red del TiN y ZrN en la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.

4.2.2 Coeficiente de Textura Cristalográfica

El coeficiente de textura cristalográfica del plano (200) con respecto al plano (111) tanto del TiN como del ZrN de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN se define con la ecuación 3.3. La deposición de las multicapas es de tal forma que cada material tiene igual número de descargas. En la figura 4.3 muestra la evolución del coeficiente de textura cristalográfica en función del número de descargas. Para las primeras cuatro descargas

(una descarga por capa), los valores del coeficiente de textura son 0.63 y 0.74 para el ZrN y TiN respectivamente. A medida que aumenta el número de descargas su coeficiente para ambas fases disminuye pasando a valores de 0.59 y 0.63 para el ZrN y TiN respectivamente para 20 descargas (cinco descargas por capa). Estos resultados nos puede sugerir que desde el punto de vista termodinámico, la disminución del coeficiente de textura cristalográfico se da por el aumento de la energía de deformación la cual está asociada con el aumento del número de interfaces. Dicho aumento en la energía de deformación va a generar un mayor aumento en planos con orientación (111) comparativamente con los planos de orientación (200) a medida que se aumenta el número de descargas.

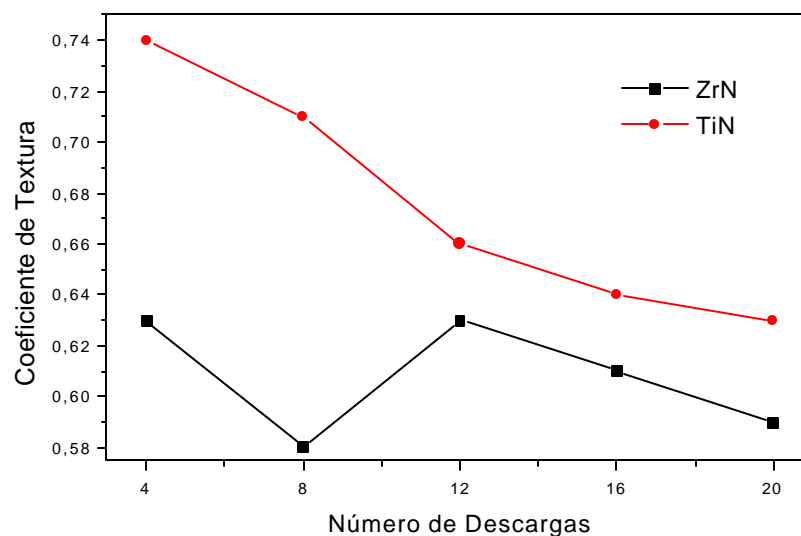


Figura 4.3 Evolución del coeficiente de textura cristalográfica para el TiN y ZrN en el plano (200) en función del número de descargas para la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.

Para diferentes descargas se mantiene la tendencia de que el valor del coeficiente de textura cristalográfica es mayor para el TiN que para el ZrN, mostrando como la energía de deformación es mayor en el ZrN que en el TiN.

4.2.3 Tamaño del Cristalito y Microtensiones

En la tabla 4.1 se muestra los datos de tamaño de cristalito en la dirección normal y microtensiones, las cuales se obtuvieron con la ecuación (3.4), en ella se puede observar como el tamaño del cristalito promedio tiene un incremento del 36.2% y 31.5% para el TiN y ZrN respectivamente al pasar de una deposición de 4 descargas a 20 descargas.

Tabla 4.1 Tamaño del Cristalito y Microtensiones en función del número de descargas

Número de Descargas	TiN		ZrN	
	D (nm)	ϵ	D(nm)	ϵ
4	11.6	0.00018	10.0	0.00298
8	14.6	0.00155	12.4	0.00710
12	12.5	0.00018	17.6	0.00743
16	14.7	0.00290	16.5	0.00880
20	15.8	0.00360	14.6	0.01064

En la figura 4.4 se muestra el desarrollo del tamaño del cristalito promedio para el TiN y ZrN. Para el nitruro de zirconio, el tamaño del cristalito promedio aumenta en las primeras 12 descargas de la multicapa y a partir de ésta el tamaño del cristalito empieza a disminuir, esto nos puede sugerir que hay un punto crítico en el espesor de la multicapa que hace que el tamaño del cristalito pase de un comportamiento creciente a uno decreciente.

Para el caso del nitruro de titanio, presenta una disminución en el tamaño del cristalito en las descargas de la 8 a la 12 y en las demás presenta un crecimiento a medida que aumenta el número de descargas; en general se puede considerar que al aumentar el espesor de la multicapa, el tamaño del cristalito promedio aumenta. La diferencia en el comportamiento de los dos nitruros en cuanto al tamaño del cristalito posiblemente es debido a la disposición que tiene cada material en la conformación de la multicapa.

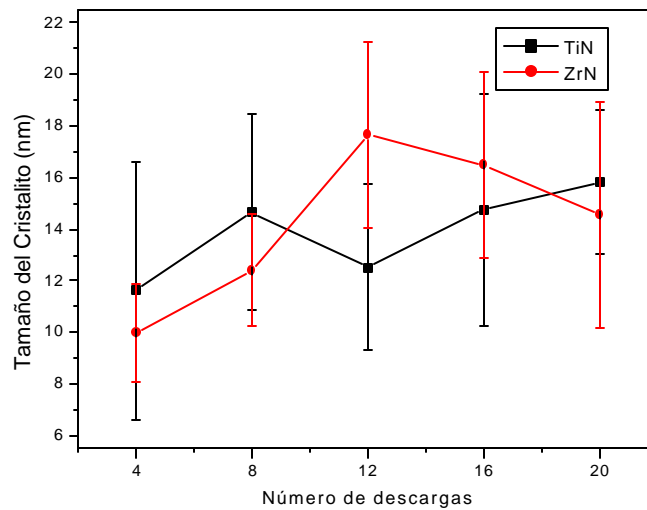


Figura 4.4 Tamaño del Cristalito en función del número de descargas del TiN y ZrN.

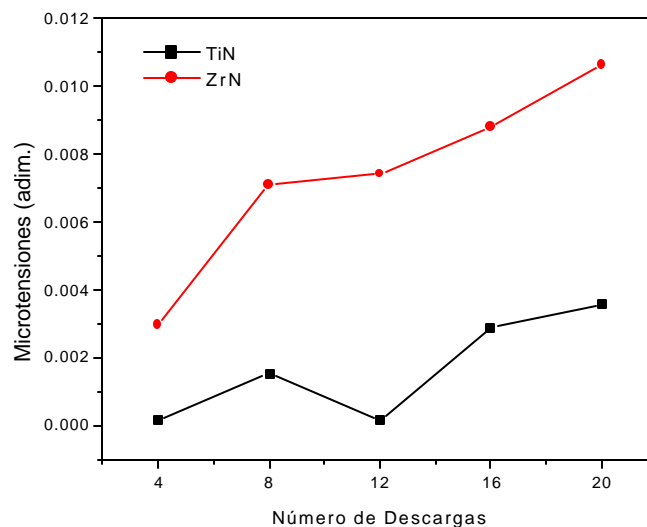


Figura 4.5 Microtensiones en función del número de descargas del TiN y ZrN en la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN

En la figura 4.5 se observa como la curva para el ZrN es creciente con valores más altos que los de TiN, lo cual nos puede sugerir que hay una mayor densidad de dislocaciones y/o defectos en la red para el caso del ZrN, y estos se van incrementando a medida que el espesor de la multicapa se hace mayor. Para el caso del TiN, se presenta dos puntos donde hay una situación de relajación (ausencia de defectos) del material y en los demás tiene un comportamiento creciente a medida que aumenta el espesor de la multicapa.

4.2.4 Estrés Residual

En la figura 4.6 muestra como hay un incremento en la distancia interplanar, tanto para el plano (111) como para el (200), comparada con el valor de distancia interplanar libre de estrés, lo que indica que los recubrimientos se encuentran en un estado de estrés compresivo.

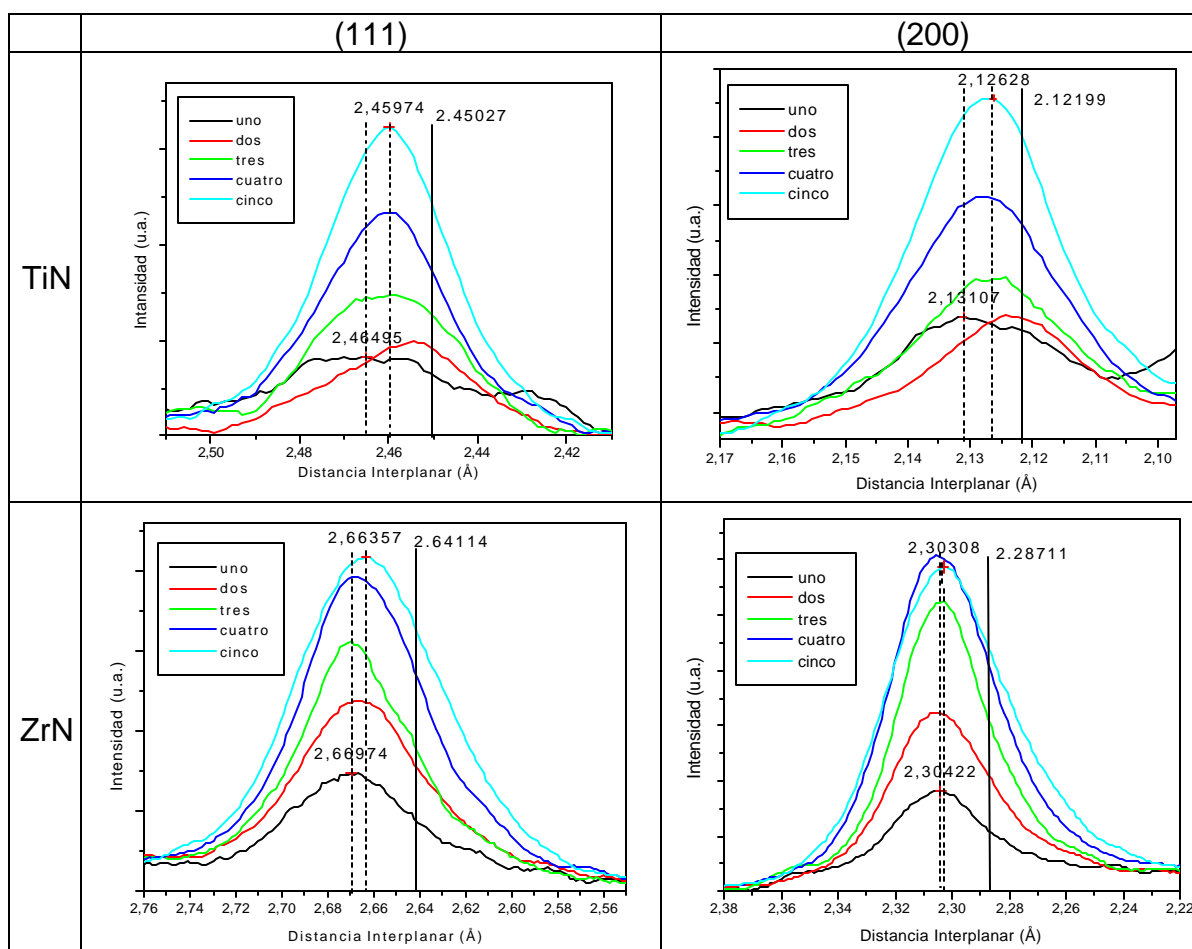


Figura 4.6 Evolución de la distancia interplanar en función del número de descargas de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.

En los planos (111) y (200) para el TiN, presenta una disminución de la distancia interplanar al incrementar el número de descargas, igual tendencia se da para el ZrN en especial para el plano (111). Al comparar los resultados de la distancia interplanar para

las monocapas con las de las multicapas tal como lo muestra la Tabla 4.2, se observa una disminución de la distancia interplanar en el ZrN y en especial en el TiN cuando están presentes en multicapas sugiriendo que la magnitud del estrés compresivo decrece con el incremento del número de interfaces¹³.

Tabla 4.2 Distancia interplanar, d_{hkl} , en las monocapas y multicapas para cinco descargas

Diseño	TiN		ZrN	
	d_{111} (Å)	d_{200} (Å)	d_{111} (Å)	d_{200} (Å)
Monocapa	2.47414	2.13491	2.66510	2.30308
Multicapa	2.45974	2.12628	2.66357	2.30308

4.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

Por medio de la Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X (XPS) se pudo identificar los elementos constitutivos en los recubrimientos y los diferentes estados químicos. En la figura 4.7 (a) correspondiente al espectro amplio de XPS, se logró identificar el zirconio y nitrógeno, como elementos de la película, adicionalmente la presencia de carbono y oxígeno; que pueden ser atribuidos a contaminación superficial de la película.

El espectro amplio XPS del recubrimiento después de una limpieza de la superficie utilizando iones de argón se muestra en la figura 4.7 (b), solo se observan las señales de los elementos constituyentes de la película para la primera capa ZrN y la señal de carbono y oxígeno han desaparecido. Entonces este espectro es representativo de la química del material de la capa externa de la película.

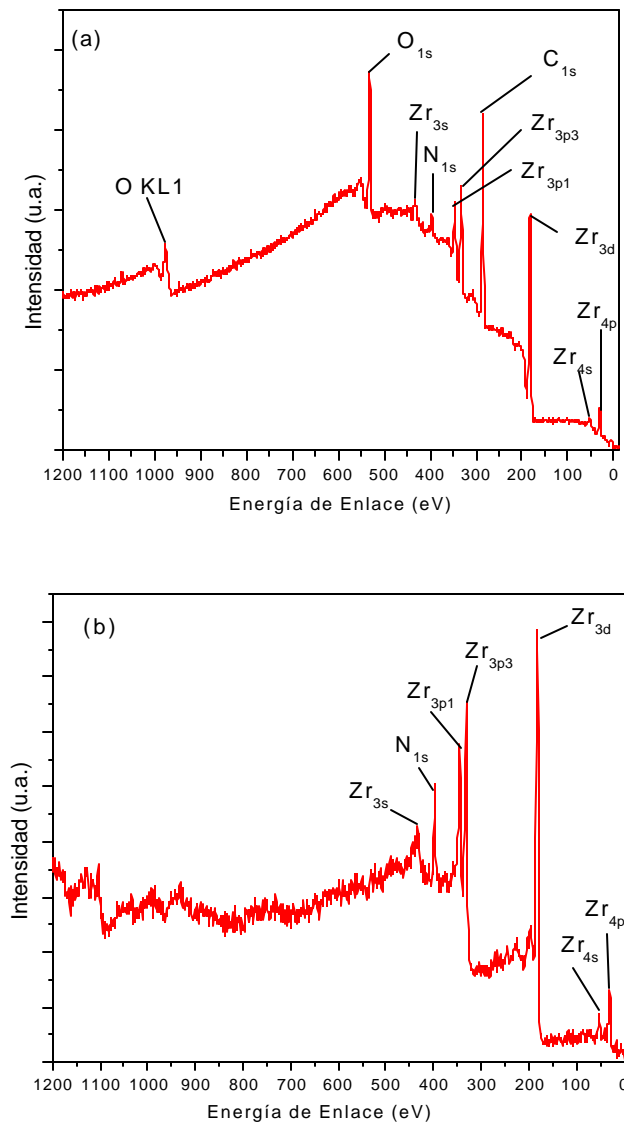


Figura 4.7 (a) Espectro amplio XPS de la superficie y (b) Espectro amplio XPS de la capa ZrN del recubrimiento después de 5 minutos de sputtering.

En la figura 4.8 muestra los elementos que conforman la interfase, en él se puede observar presencia de oxígeno debido a que la película entra en contacto con el ambiente al momento de cambiar de blanco. Y aparecen los otros elementos que conforman la interfase como son el titanio, zirconio y nitrógeno.

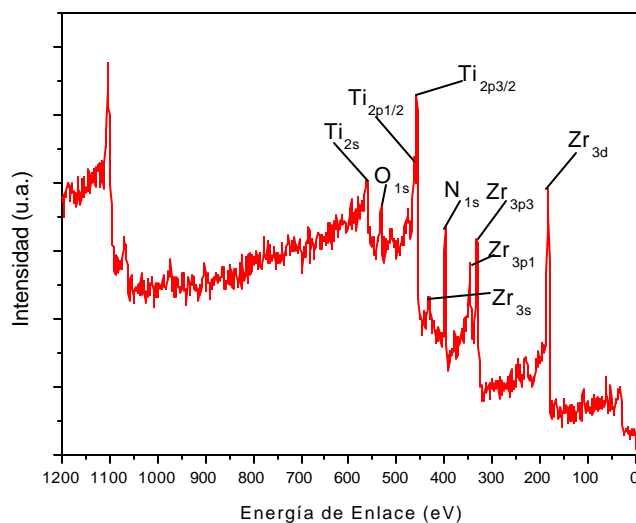


Figura 4.8 Espectro amplio XPS de la primera interfase de la multicapa después de 50 minutos de sputtering

Después de 90 minutos de ataque con iones de argón al recubrimiento, el espectro amplio del TiN de la multicapa muestra titanio y nitrógeno como elementos de la capa, la señal de oxígeno ha desaparecido como también la señal de Zr, indicando que es el espectro correspondiente a la química de la capa de nitruro de titanio (figura 4.9).

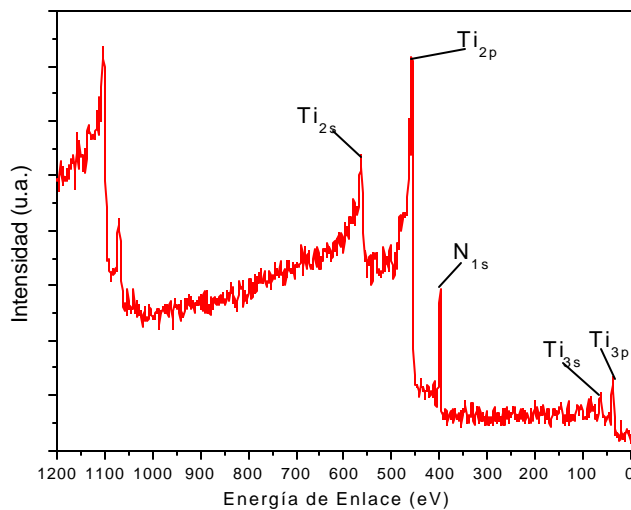


Figura 4.9 Espectro amplio XPS de la capa TiN de la multicapa después de 90 minutos de sputtering

Para conocer los diferentes estados químicos presentes en la multicapa y su cuantificación, se analizó los espectros angostos de los picos de Zr-3d, Ti-2p y N-1s.

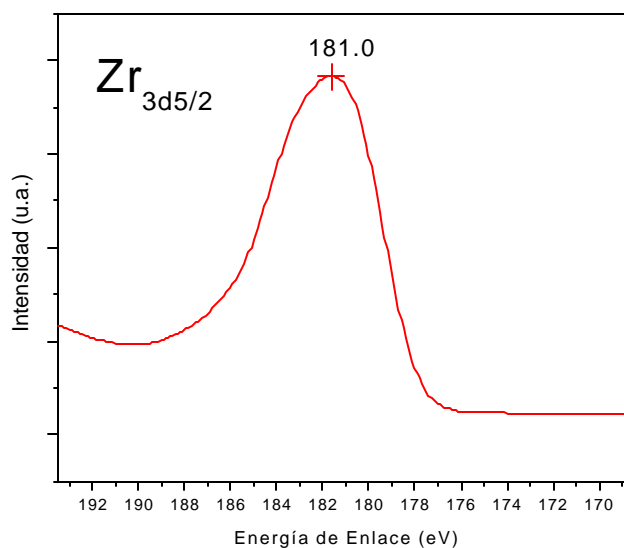


Figura 4.10 Espectro XPS de Zr-3d_{5/2}

El espectro Zr-3d de la figura 4.10 corresponde a un tiempo de sputtering de 30 minutos. Su energía de enlace es de 181.0 eV que corresponde al Zr-N cuyo valor es comparable a 180.9 eV para el ZrN según trabajos realizados por S. Badrinarayanan y colaboradores¹⁴.

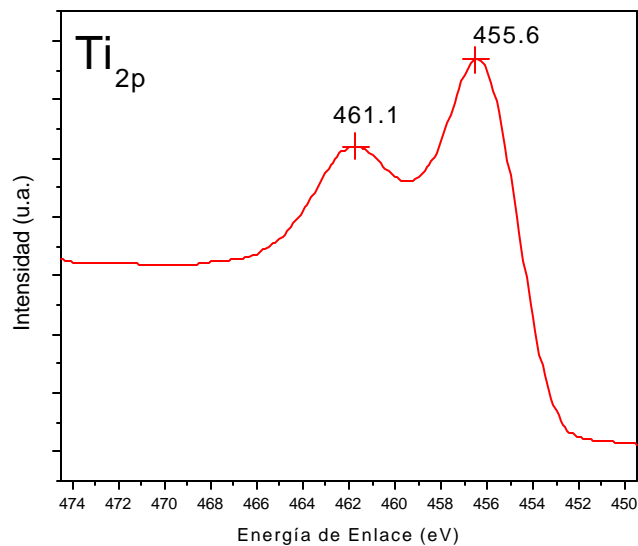


Figura 4.11 Espectro XPS de Ti-2p

En la figura 4.11 muestra el doblete Ti-2p, en el que aparecen sus respectivas energías de enlace. Los niveles de energía para el Ti-2p_{3/2} y Ti-2p_{1/2} son 455.6 eV y 461.1 eV respectivamente que corresponde al enlace Ti-N, estos valores son muy aproximados a trabajos realizados por D. Briggs¹⁵ y F.H. Lu¹⁶. El espectro corresponde a 90 minutos de sputtering con Ar.

En la figura 4.12 se observa el espectro angosto del pico N-1s tanto para la capa de ZrN como para la capa TiN. Cada una de ellas se deconvoluciona presentado dos contribuciones. En la figura 4.12(a) presenta una en 397.4 eV que corresponde al enlace Zr-N¹⁷ y la segunda en 401.0 eV corresponde a enlaces N-O en compuestos de oxinitruros tal como lo sugiere en el trabajo de P.-Y Jouan¹⁸.

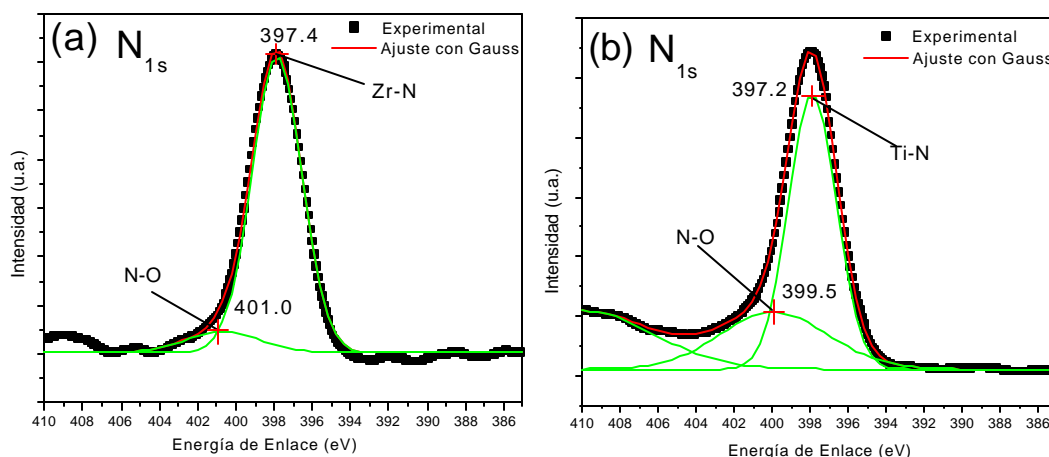


Figura 4.12 Deconvolución del pico N-1s del espectro XPS para (a) la capa ZrN y (b) para la capa TiN.

De igual forma, en la figura 4.12 (b), al deconvolucionar el pico se presentan dos contribuciones, una en 397.2 eV correspondiente al enlace Ti-N¹⁶ y la segunda contribución correspondiente a 399.5 eV que está asociada a los enlaces N-O de compuestos de oxinitruros¹⁸. La diferencia entre las energías de enlace de Ti-2p_{3/2} y N-1s para el caso del TiN es de 57.8 eV el cual es similar al reportado por F.-H. Lu¹⁶ y Kuznetsov¹⁹. Con base en las áreas que define cada una de las curvas

deconvolucionadas, la presencia de oxinitruros en la capa de ZrN es menor (3.63% atómico) que en la capa de TiN (9.18% atómico).

La presencia de oxígeno era de esperarse porque a pesar de que los metales del grupo IV de la tabla periódica como el titanio, zirconio y hafnio son particularmente reactivos, cuando son evaporados en un atmósfera de nitrógeno, ellos reaccionan y adsorben nitrógeno para formar nitruros, pero como la deposición se realiza a bajas temperaturas su crecimiento es columnar y poroso incorporando grandes cantidades de oxígeno en un sistema de alto vacío (no en el ultra alto vacío). Películas con bajo oxígeno y buena calidad cristalina pueden ser obtenidas cuando iones de nitrógeno son introducidos por implantación²⁰.

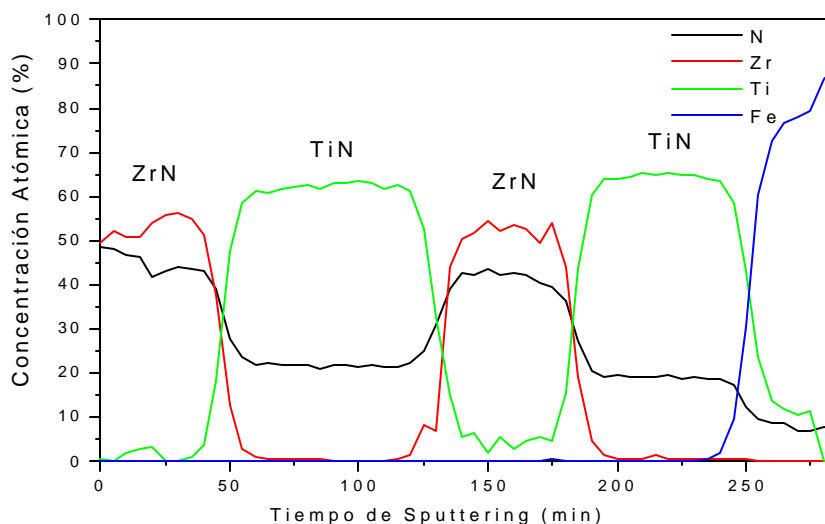


Figura 4.13 Perfil de profundidad de la Multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN

Utilizando la rutina de cuantificación del equipo XPS, el cual utiliza base de datos con factores de sensibilidad de Wagner y Scofield²¹ se ha encontrado que la estequiometría de los nitruros presentes en la multicapa son $\text{TiN}_{0.3}$ y $\text{ZrN}_{0.75}$. Este resultado supone que hay un mayor aporte de la dureza en la multicapa por parte del Zr-N que del Ti-N por la mayor presencia de nitrógeno²²

En la figura 4.13 muestra el perfil de profundidad obtenido por XPS de la película en la que se puede ver claramente que el crecimiento del recubrimiento es por multicapa con la presencia de cuatro capas. Se observa que la concentración de nitrógeno no es uniforme, e influye al final en la estequiometría de cada uno de los componentes de la multicapa.

4.4 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DE BARRIDO POR SONDA (SPM)

Empleando el microscopio de barrido por sonda en el modo de microscopia de fuerza atómica (AFM), se hizo un análisis morfológico de los recubrimientos de multicapas obteniendo resultados del tamaño del grano y rugosidad. Los datos aparecen reportados en la tabla 4.3 y en los que muestra que el tamaño de grano va desde 66.6 ± 1.4 nm para 4 descargas en total de la multicapa hasta 74.4 ± 2.6 nm para 20 descargas, demostrando que al igual que sucedió con las monocapas, el crecimiento de las multicapas es de tipo columnar y el aumento del diámetro de las columnas nos indica que su estructura corresponde a la zona T, según la clasificación de zonas propuestas por Thornton²³.

Tabla 4.3 Tamaño de grano y rugosidad de la multicapa.

Número de Descargas	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad Rms (nm)
4	66.6 ± 1.4	15.9 ± 3.5
8	76.8 ± 3.9	11.7 ± 1.3
12	67.3 ± 3.6	12.5 ± 2.7
16	71.8 ± 1.9	15.9 ± 3.5
20	74.4 ± 2.6	16.9 ± 2.7

Los valores de rugosidad se obtuvieron en un área de barrido de $5 \mu\text{m}^2$ en cinco puntos diferente aleatorios de la muestra y promediando el resultado. De la tabla 4.3 se observa como la rugosidad raíz cuadrática media (rms) toma un valor alto para las primeras cuatro descargas comparado con la de ocho descargas, posiblemente sea

efecto de los detalles morfológicos del sustrato, pues para cuatro descargas las características topográficas del sustrato se pueden reproducir. En las siguientes descargas, la rugosidad rms tiene un aumento progresivo indicando que estos resultados son propios de las características de la película. La rugosidad de la multicapa para 8 descargas (11.7 ± 1.3 nm) es menor que la rugosidad para 8 descargas de la bicapa TiN/ZrN (21.0 ± 0.7 nm), mostrando que el diseño de la película es clave para las características de rugosidad que se quieran obtener. En la figura 4.14 se muestra el detalle granular de la multicapa, para este caso una película de cuatro descargas.

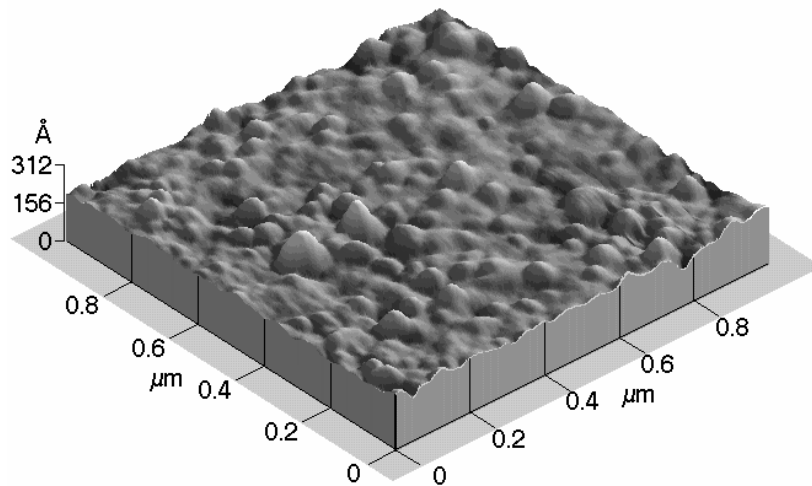


Figura 4.14 Imagen AFM DE $1\mu\text{m}^2$ de la Multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN para cuatro descargas

En la figura 4.15 se muestra las imágenes en AFM en la que se detalle la formación de la película por el diseño de varias capas, en ellas se puede distinguir tres escalones que representan las últimas tres capas de la multicapa de cuatro descargas. Se obtienen dos imágenes con direcciones de barrido perpendicular (figura 4.15 (a)) y paralela (figura 4.15 (b)) al escalón con el fin de comprobar que los detalles que identifican cada capa no son rasgos artificiales de la obtención de la imagen.

En la figura 4.16 se muestra la imagen en microscopia de fuerza lateral (LFM) del escalón en vista superior en la que se identifica las tres líneas que separan cada capa.

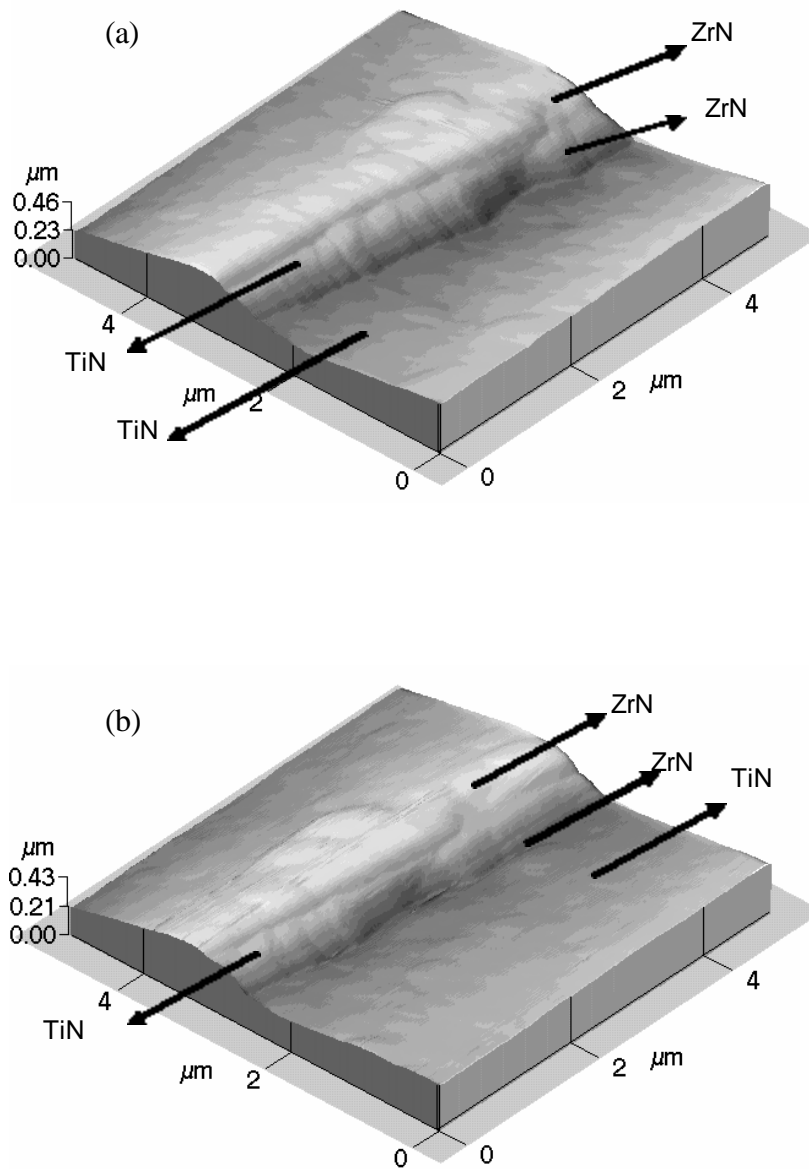


Figura 4.15 Imagen AFM $5 \mu\text{m}^2$ del escalón de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN con dirección de barrido, (a) perpendicular y (b) paralelo al escalón.

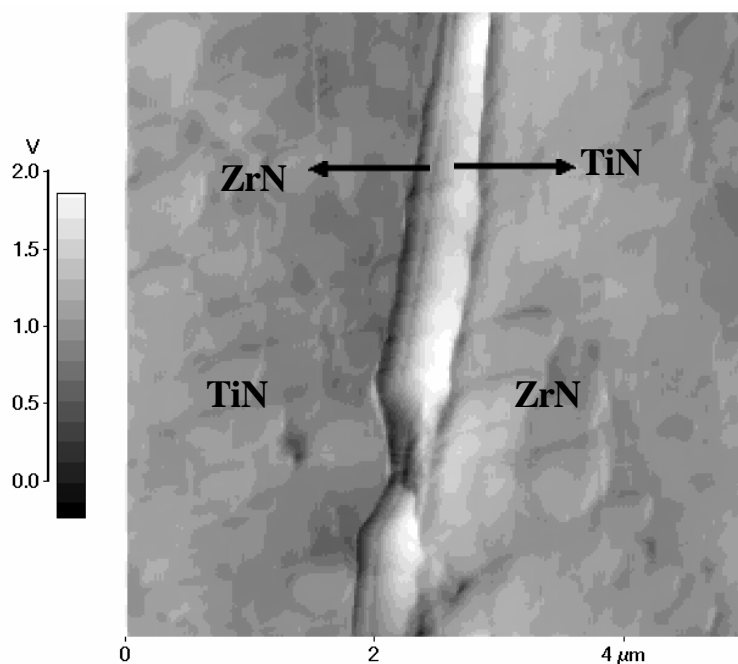


Figura 4.16 Imagen LFM $5 \mu\text{m}^2$ del escalón que identifica las diferentes capas de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.

4.5 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

Los elementos presentes en la multicapa se determinaron por medio de EDS y su espectro se muestra en la figura 4.17, en la que aparece los picos correspondientes al Ti, Zr y en menor intensidad el de N. El espectro se obtuvo con una energía del haz de electrones de 12 keV. Debido a su menor energía se pudo apreciar con mayor intensidad los elementos que conforman la película y en menor intensidad la del sustrato, gracias a que el volumen de radiación X interactúa en gran parte con la película.

4.6 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Por medio de la microscopia electrónica de barrido se pudo analizar la sección transversal de una muestra de multicapa que previamente se le había hecho un corte con un disco de diamante y se obtuvo una imagen en la que se observa claramente las

diferentes capas presentes en la multicapa (figura 4.18), el espesor total de la multicapa es de 1,175 μm aproximadamente. El número total descargas para la muestra es de 20, cinco descargas por material.

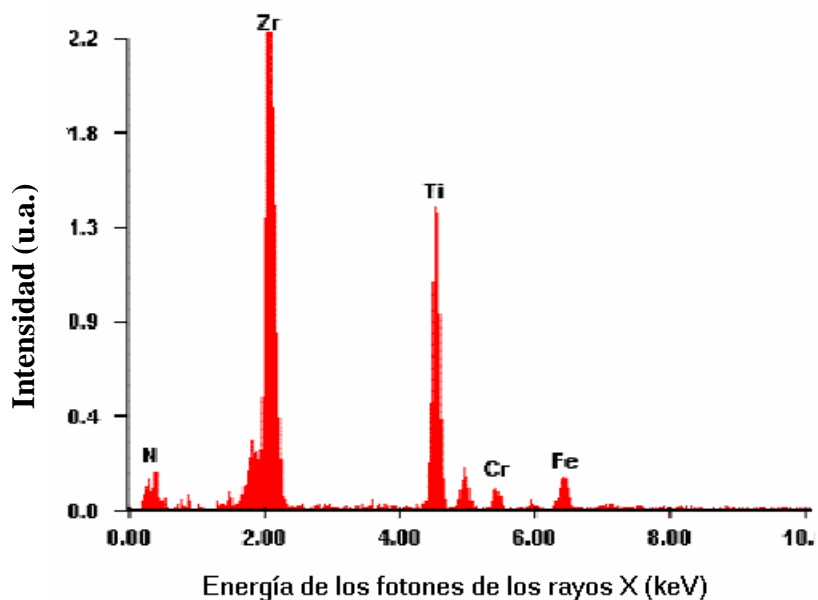


Figura 4.17 Espectro EDX de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN.

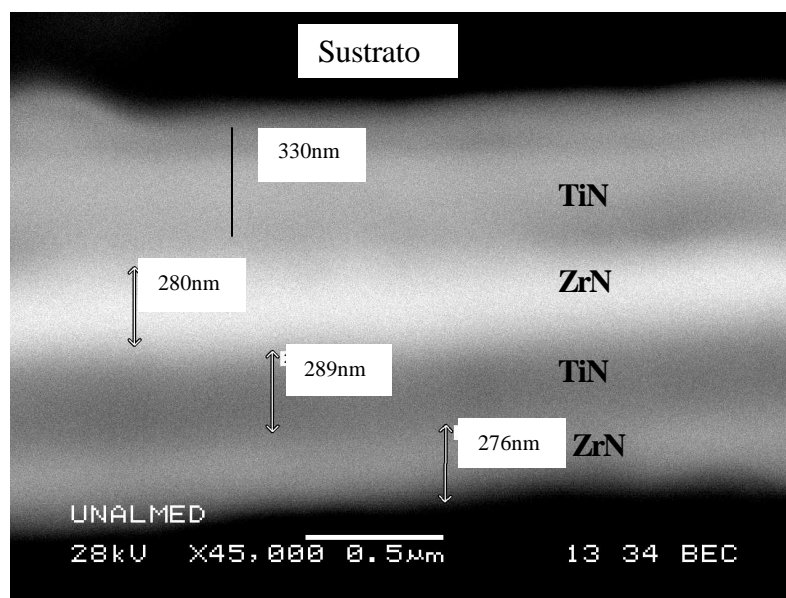


Figura 4.18 Imagen SEM en el modo de electrones retrodispersados de la estructura de multicapas TiN/ZrN/TiN/ZrN ^a.

^a Imagen obtenida en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

4.7 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se obtuvieron del análisis de las técnicas de caracterización XRD, XPS, SPM, EDS y SEM de la multicapa TiN/ZrN/TiN/ZrN fueron:

- La orientación de mayor intensidad que se mantiene independiente del número de descargas es la del plano (200) tanto para el TiN como para el ZrN, como lo mostró los análisis de XRD.
- Del análisis de XRD, el parámetro de red cambia con el incremento del número de descargas por la presencia de vacancias de nitrógeno o intersticios de Ti o Zr.
- El coeficiente de textura para el plano (200) es mayor para el TiN que para el ZrN, este resultado posiblemente sea porque la energía de deformación sea más competitiva en el ZrN que en el TiN. La evolución del coeficiente de textura con el número de descargas es decreciente.
- Del análisis del ancho de los picos de difracción se concluyó que, la microtensión en el ZrN es mayor que en el TiN, debido a que el TiN siempre se encuentra debajo del ZrN y posiblemente permita una relajación del material. El aumento con el número de descargas, indica que hay un incremento de defectos y/o dislocaciones al aumentar las interfases.
- Al igual que en las monocapas y bicapas, las multicapas se encuentran en un estado de estrés compresivo como lo muestra el corrimiento de los espectros hacia distancias interplanares mayores.
- A partir del análisis con XPS, la estequiometría de los nitruros fueron $\text{TiN}_{0.3}$ y $\text{ZrN}_{0.75}$, estos resultados eran de esperarse por el comportamiento que se dio con respecto al parámetro de red, la cual muestra que hay más vacancias de nitrógeno en la capa de TiN que en la capa de ZrN y su comportamiento mecánico va a ser más favorable para el ZrN que para el TiN.
- De la deconvolución del pico N-1s del espectro XPS, se encontró compuestos de oxinitruros en menor proporción en la capa de ZrN que en la capa de TiN, esto

porque microestructura poco densa .que presenta el TiN frente al ZrN, favorece la incorporación de átomos de oxígeno.

- Con el análisis de AFM, se determinó que la rugosidad de las multicapas se mantiene relativamente constante

Referencias

- ¹ K.S. Chan, M. Y. He, J.W. Hutchinson, J. Mater. Sci. Eng. A 167 (1993) 57.
- ² Y. Sugimura, P.G. Lim, C.F. Shih, S Suresh, Acta Metall. Mater. 43 (3) (1995) 1157.
- ³ Y. Huang, H.W. Zhang, Acta Metall, Mater, 41 (1993) 1523.
- ⁴ M.Y. He, F.E. Heridia, D.J. Wissuchek, M.C. Shaw, A.G. Evans, Acta Metall. Mater. 43 (1992) 1223.
- ⁵ D. Wäppling, J. Gunnars, P. Stahle, Int. J. Fracture 89 (3) (1998) 223.
- ⁶ U. Wiklund, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 97 (1-3) (1997) 773.
- ⁷ M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surface and Coatings Technology 76 (1-3) (1995) 202-205.
- ⁸ M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlstroem, L. Hultman, Surf. Coat. Technol. 86-87 (1-3) (1996) 351-356.
- ⁹ U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, L. C. Markert, J. E. Greene, J. Appl. Phys. 62 (2) (1987) 481.
- ¹⁰ X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol. 57 (1993) 13.
- ¹¹ C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Bessa e Sousa, M. F. da Silva and J. C. Soares, Thin Solid Films, 317 (1-2) (1998) 124-128.
- ¹² A. Laor, L. Zevin and J. Pelleg, Thin Solid Films, 232 (1993) 143-148.
- ¹³ D.E. Wolfe, J. Sing, K. Narasimhan, Surf. Coat. Technol. 160 (2002) 206-218.
- ¹⁴ S. Badrinarayanan, S. Sinha, A.B. Mandale, J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 49, 303 (1989).
- ¹⁵ D. Briggs, M.P. Seah, John Willey & Sons, vol. 1, second edition 1993
- ¹⁶ Fu-Hsing Lu, Hong-Ying Chen, Surf. Coat. Technol. 130 (2000) 290-296.
- ¹⁷ H. Höchst, R.D. Bringans, P. Steiner, T. Wolf, Phys. Rev. B 25 (1982) 7183.
- ¹⁸ P.-Y. Jouan, M.-C. Peignon, Ch. Cardinaud and G. Lempérière, Applied Surface Science 68 (1993)595-603.
- ¹⁹ M.V. Kuznetsov, M.V. Zhuravlev, E.V. Shalayeva and V.A. Gubanov, Thin Solid Films, 215 (1992)1-7.
- ²⁰ W. Ensinger, K. Volz, M. Kiuchi, Surface and Coatings Technology 128-129 (2000) 81-84.
- ²¹ Manual Thermo VG Scientific, Advantage Data Spectrum Processing.
- ²² E.S. Puchi-Cabrera, Surf. Coat. Technol. 160 (2002) 177-186.
- ²³ A.J. Thornton, Annual Review Materials Science 7, 239 (1977).